ENCYCLOPÉDIE

DE

SCIENCE CHIMIQUE

APPLIQUÉE AUX ARTS INDUSTRIELS

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. C. CHABRIÉ

Professeur à la Sorbonne,
Directeur de l'Enseignement de la Chimie appliquée,
Professeur à l'Ecole des Hautes Etudes commerciales.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. Amagat (E.-H.), membre de l'Institut; Baume (G.), privat-docent à l'Université de Genève
Binet du Jassonneix (A.), docteur ès sciences, préparateur à la Sorbonne
Boucheron (H.), professeur honoraire à l'Ecole Centrale des arts et manufactures
Carnot (J.), ingénieur civil des mines
Carré (P.), docteur ès sciences, professeur à l'Ecole des Hautes Etudes commerciales
Charabot (Eug.), docteur ès sciences, inspecteur de l'Enseignement technique
Chesneau (G.), inspecteur général des Mines, professeur à l'Ecole nationale des Mines
Damour (Emilio), ingénieur civil des mines, lauréat de l'Institut
Décombe (L.), sous-dir. du Laboratoire d'enseignement de la Physique à la Sorbonne
Dony-Hénault (O.), professeur à l'Ecole des Mines et Faculté polytechnique de Mons
Etienne (G.), ingén. au corps des Mines, professeur à l'Ecole nationale des Mines
Fernbach (A.), professeur à l'Institut Pasteur, maître de conférences à la Sorbonne
Gall (H.), ingénieur, administrateur délégué de la Société d'Electro-Chimie
Guye (Ph.-A.), professeur à l'Université de Genève
Hanriot (M.), direct. des essais à la Monnaie de Paris, membre de l'Académie de Médecine
Le Chatelier (H.), membre de l'Institut, prof. à la Sorbonne, inspect. génér. des Mines
Portevin (A.), ingénieur des Arts et Manufactures, chef de service
aux usines de Dion-Bouton
Rengade (E.), docteur ès sciences, chef des travaux de Chimie à la Sorbonne
Sabatier (P.), doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse, correspondant de l'Institut
Seyewetz (A.), sous-directeur de l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon
Sisley (P.), ingénieur, professeur à la Société d'Enseignement professionnel du Rhône
Vennin (L.), ingénieur des poudres et salpêtres.

M. E. RENGADE, Secrétaire de la rédaction.

TOME SECOND. — PRINCIPES D'ANALYSE MINÉRALE

PARIS ET LIÉGE

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, CH. BÉRANGER, ÉDITEUR

PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES

LIÉGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1912

ENCYCLOPÉDIE DE SCIENCE CHIMIQUE APPLIQUÉE

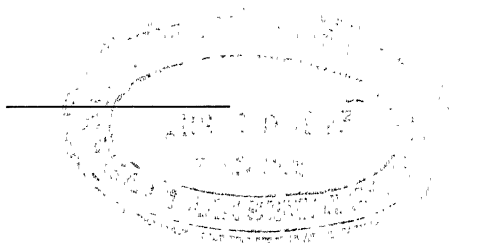
PRINCIPES THÉORIQUES
ET PRATIQUES
D'ANALYSE MINÉRALE

COURS DE CHIMIE ANALYTIQUE

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES

PAR

G. CHESNEAU

Inspecteur général des Mines,
Professeur et Directeur des Laboratoires de Chimie analytique
à l'École nationale supérieure des Mines.

PARIS ET LIÉGE

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE CH. BÉRANGER, ÉDITEUR

PARIS, 15, RUE DES SAINTS-PÈRES,

LIÉGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1912

ERRATA

Page :	*Ligne :*	*Au lieu de :*	*Lire :*
26	9 (2 du tableau)	14,4	13,4
184	8	HCy^2	$Hg\,Cy^2$
202	4 (en remontant)	du soufre	de soufre
226	3	88,92	82,92
235	10 (en remontant)	maximum	minimum
243	15	Pr. jaune sol.	Pr. jaune insol.
248	27	$= As^2O^3$	$= As^2O^5$
252	17	NOH	NO^3H
264	6	$= \frac{100-n}{100} \times 6\left(1-\frac{n}{N}\right)$	$= \frac{100}{100-n} \times 6\left(1-\frac{n}{N}\right)$
267	11 (en remontant)	CH^{2n}	C^nH^{2n}
274	2	$6^{g}11$	$6^{kg}11$
286	9 (en remontant)	$(B^2O^3)^{34}\,CaO$	$(B^2O^3)^4,\ 3\,CaO$
318	6	$8\,SO^4K^2$	$8\,SO^4H^2$
334	21 et 22	bleu	violet
356	4 (en remontant)	Ca = 40,09	Ca = 40,07
358	19	56,04	56,03
381	8	Al^2O	Al^2O^3
431	19	$Fe\,O^3$	F^2O^3
459	5	avec son propre poids de litharge	avec de l'oxyde de plomb
459	16	la plupart des	les
490	4	CO	Co
496	1	$Ni\,C\,(OH)^2$	$Ni\,(OH)^2$
550	23	titrage	titre
564	5 (en remontant)	$2\,H^2S$ ... + $48^c,6$	H^2S ... + $48^c,6$
599	14	on le dose	on dose Sb

ADDENDA

547	12 (en remontant)	après « — CrO^4Pb — 64,10 — » ajouter : « — $PbCl^2$ — 74,49 — »
612	32	après « par cette ébull. prolongée. » ajouter la phrase : « Comme SnO^2 peut contenir de la silice provenant du creuset, il faut éliminer celle-ci, après pesée, par HF et SO^4H^2. »

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES THÉORIQUES DES MÉTHODES D'ANALYSE MINÉRALE

CHAPITRE II

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES QUALITATIVES

CHAPITRE III

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX D'ANALYSE QUANTITATIVE

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

HYDROGÈNE. — OXYGÈNE. — EAU

HYDROGÈNE

OXYGÈNE

EAU

CHAPITRE V

FAMILLE DES HALOGÈNES

ARSENIC

CHAPITRE VIII

FAMILLE DU CARBONE

CARBONE

BORE

SILICIUM

CHAPITRE IX

GROUPES DU TITANE, DU TUNGSTÈNE ET DU MOLYBDÈNE

TITANE

COLOMBIUM (NIOBIUM). — TANTALE

VANADIUM

TUNGSTÈNE

GERMANIUM

MOLYBDÈNE

CHAPITRE X

GROUPE DES MÉTAUX ALCALINS

POTASSIUM

RUBIDIUM. — CŒSIUM

THALLIUM

SODIUM

LITHIUM

CHAPITRE XI

GROUPE DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

BARYUM

STRONTIUM

CALCIUM

CHAPITRE XII

GROUPE DES MÉTAUX TERREUX

CHAPITRE XIII

GROUPE DU CHROME

CHAPITRE XIV

GROUPE DU FER

FER

ANALYSE DES FERS, FONTES ET ACIERS

COBALT

NICKEL

ZINC

INDIUM

GALLIUM

CHAPITRE XV

GROUPE DU CUIVRE

CADMIUM

CUIVRE

PLOMB

BISMUTH

MERCURE

ARGENT

CHAPITRE XVI

GROUPE DE L'ÉTAIN

ANTIMOINE

ÉTAIN

OR

MÉTAUX DE LA MINE DU PLATINE

PLATINE

IRIDIUM

OSMIUM

PALLADIUM

RHODIUM

RUTHÉNIUM

ANALYSE DES MINERAIS ET ALLIAGES DU PLATINE

APPENDICE

INDEX ALPHABÉTIQUE

DES ESPÈCES MINÉRALES DONNÉES COMME EXEMPLES D'ANALYSE

PRINCIPES THÉORIQUES
ET PRATIQUES
D'ANALYSE MINÉRALE

INTRODUCTION

L'analyse minérale ou *docimasie* (mot qui veut dire « épreuve » en grec) est née avec l'art d'extraire les métaux de leurs minerais. Aussi ancienne que la métallurgie, dont elle était une annexe et réalisait en petit les procédés de *voie sèche*, elle a participé à ses progrès, mais aussi à sa routine, et n'a commencé à s'en dégager qu'au XVIII^e siècle, en empruntant à la chimie ses méthodes de précipitation par *voie humide*, rendues possibles seulement avec les connaissances acquises à cette époque sur les propriétés des acides, des bases et des sels.

Fondée alors sur ces principes par Bergman, puis poussée rapidement à un haut degré de perfection au début du XIX^e siècle par Berzélius, la docimasie a rendu amplement à la chimie générale les services que celle-ci lui avait rendus, en lui permettant d'établir d'une façon irréfutable par des dosages précis presque toutes les lois numériques fondamentales de la chimie moderne : loi des poids, loi des proportions multiples, etc., et plus tard bon nombre des lois physico-chimiques.

Mais plus la docimasie se rattachait étroitement aux théories de la chimie générale, plus les industries dont elle était issue se détachaient d'elles et tendaient à considérer les laboratoires de chimie analytique comme une installation de luxe, sans utilité pratique. Les analyses rudimentaires que l'on effectuait dans quelques-unes se réduisaient il y a une quarantaine d'années à quelques essais traditionnels de la docimasie antique, et dans les usines sidérurgiques notamment, les ingénieurs s'en remettaient volontiers pour la conduite de la fabrication à l'empirisme des vieux ouvriers. Aussi ne faisait-on guère d'analyse précise de subs-

tances minérales que dans un but exclusivement scientifique, surtout comme complément d'études minéralogiques et géologiques.

Depuis cette époque, les idées ont singulièrement évolué avec les progrès immenses que la théorie a fait faire dans toutes les branches de l'industrie. Dans les rares usines qui possédaient des laboratoires scientifiquement organisés, l'analyse a permis de résoudre par des dosages précis de phosphore, de silicium, de nickel, etc., les questions que posaient les exigences de plus en plus complexes des arts mécaniques, et qui dépassaient de très haut le savoir de l'ouvrier expérimenté. On s'est empressé de les imiter, et c'est ainsi que le laboratoire est devenu dans ces dernières années le guide indispensable de la fabrication du fer, des aciers spéciaux, des alliages de toutes sortes employés dans les moteurs légers, des ciments, du verre, etc., en un mot de toutes les industries élaborant des matières minérales. En même temps, les progrès réalisés dans le rendement métallurgique des minerais ont introduit dans les contrats d'achat de ces minerais le besoin de connaître d'une façon de plus en plus rigoureuse leur teneur aussi bien en matière utilisable qu'en substances nuisibles, et au lieu de se contenter comme autrefois d'essais approximatifs, les marchés miniers exigent des analyses précises et complètes qui servent de base unique aux transactions.

L'analyse minérale n'est donc plus utile seulement aux savants adonnés à la science pure : elle est devenue un outil industriel de première nécessité, et l'ingénieur, chargé de la direction technique d'une usine, doit être actuellement en état de *contrôler* toutes les opérations de son laboratoire, faute de quoi il risque d'être sous la dépendance de ses chimistes, sans pouvoir discuter leurs indications.

Avec cette conception moderne de l'industrie, l'ingénieur, qui extrait du sol des minerais métalliques ou fabrique des produits qui en dérivent, doit donc posséder une connaissance très complète des *principes théoriques et pratiques* de l'analyse minérale, même s'il n'est pas appelé à diriger personnellement le laboratoire de la mine ou de l'usine.

C'est à l'exposé de ces notions qu'est consacré le présent ouvrage, reproduisant l'enseignement que nous donnons depuis dix ans à nos élèves de l'École des Mines, et dans lequel nous nous efforçons de leur indiquer, pour chaque problème pouvant surgir devant eux dans la pratique, la solution conduisant par la voie la plus simple au résultat le plus exact. Le professeur a dû par suite faire par lui-même, dans chaque cas déterminé, un choix entre les nombreuses méthodes qu'offre la

littérature chimique à l'ingénieur, surchargé de besognes matérielles et privé des loisirs nécessaires pour acquérir, par le travail continu du laboratoire, une notion précise sur la valeur relative des modes opératoires entre lesquels il peut hésiter. Il n'est pour ainsi dire pas une seule des méthodes exposées dans cet ouvrage qui n'ait fait l'objet soit de vérifications à notre laboratoire ou au Bureau d'Essais de l'École des Mines, soit de recherches personnelles de notre part.

Les ingénieurs pourront y puiser tous les éléments nécessaires à l'exécution d'une analyse minérale quelle qu'elle soit, mais en suivant forcément la marche adoptée par l'auteur, et en pouvant d'ailleurs se rendre compte des raisons théoriques du mode opératoire choisi et du degré de précision sur lequel ils peuvent compter. Ils ne trouveront pas dans ce livre l'exposé complet des différentes méthodes publiées sur un même dosage, exposé nécessaire aux savants adonnés aux recherches de laboratoire et soucieux de vérifier par eux-mêmes la rigueur des travaux de leurs devanciers ; à ceux-là, des ouvrages beaucoup plus étendus et appuyés d'une bibliographie substantielle sont tout à fait nécessaires : le magistral *Traité d'analyse des substances minérales* de notre éminent maître Ad. Carnot fournira à ces chercheurs tous les documents nécessaires pour entreprendre et mener à bien leur tâche difficile.

Ainsi limité au rôle plus modeste de guide pour les ingénieurs dans le domaine analytique des industries minérales, notre ouvrage comprendra deux parties :

Dans la première, nous résumerons d'abord brièvement les principes théoriques des méthodes physiques, chimiques et électrolytiques d'analyse minérale, que nous avons exposés ailleurs[1] d'une façon plus détaillée en insistant sur les raisons qui nous ont fait préférer à la théorie des ions une méthode purement « calorimétrique » pour expliquer les réactions chimiques employées en analyse. Après ces principes théoriques seront étudiées les méthodes générales de recherches qualitatives (essais microchimiques, chalumeau, bec Bunsen, spectroscopie, recherches par voie humide et par voie sèche), puis les méthodes générales d'analyse quantitative (méthodes pondérales et volumétriques, analyse des mélanges gazeux, etc.).

Dans la seconde partie, on étudiera successivement chaque corps simple au point de vue analytique, en indiquant pour chacun :

a) Ses principaux minerais naturels et ses emplois ;

[1] *Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale fondées sur les reactions chimiques*, par G. Chesneau; Dunod et Pinat, éditeurs, Paris, 1906.

b) Les propriétés spéciales des composés servant au dosage de ce corps, et les caractères distinctifs de ses sels en vue des recherches qualitatives :

c) Les principales méthodes servant au dosage de ce corps, et à sa séparation des éléments avec lesquels il peut se trouver associé dans les minerais et les produits d'art;

d) Les applications de ces méthodes : 1° aux essais industriels ne comportant que le dosage des éléments importants au point de vue commercial ; 2° à l'analyse complète des principaux minerais et produits d'art de ce corps.

Pour les minéraux complexes, l'analyse ne sera donnée qu'une seule fois à propos de l'élément qui en fait la valeur. Un index alphabétique, distinct de la table des matières, permettra de retrouver aisément le paragraphe où figure l'analyse d'une espèce minérale donnée.

Il a été fait un emploi courant dans le texte, pour les termes se répétant fréquemment, des abréviations les plus usitées dans les publications chimiques, notamment dans le Bulletin de la Société chimique de France; nous estimons en effet qu'il y a intérêt pour le travail de laboratoire à condenser chaque méthode sous la forme la plus brève possible : une liste de ces abréviations figure au début du volume. Dans le même ordre d'idées, on a fait usage de petits caractères pour la partie descriptive des modes opératoires, des caractères plus gros étant réservés aux développements théoriques.

G. CHESNEAU

TABLEAU DES POIDS ATOMIQUES ET SYMBOLES

EMPLOYÉS DANS L'OUVRAGE

(*Chiffres publiés par la Commission internationale pour 1912*).

ÉLÉMENT	SYMBOLE	POIDS ATOMIQUE	ÉLÉMENT	SYMBOLE	POIDS ATOMIQUE
Aluminium	Al	27,1	Molybdène	Mo	96,0
Antimoine	Sb	120,2	Néodyme.	Nd	144,3
Argent	Ag	107,88	Néon.	Ne	20,2
Argon.	A	39,88	Nickel	Ni	58,68
Arsenic.	As	74,96	Niton (radium émanation)	Nt	222,4
Azote.	N	14,01	Or	Au	197,2
Baryum.	Ba	137,37	Osmium	Os	190,9
Bismuth	Bi	208,0	Oxygène	O	16,00
Bore	B	11,0	Palladium	Pd	106,7
Brome	Br	79,92	Phosphore	P	31,04
Cadmium.	Cd	112,40	Platine.	Pt	195,2
Cœsium.	Cs	132,81	Plomb	Pb	207,10
Calcium	Ca	40,07	Potassium	K	39,10
Carbone	C	12,00	Praséodyme	Pr	140,6
Cérium.	Ce	140,25	Radium.	Ra	226,4
Chlore	Cl	35,46	Rhodium	Rh	102,9
Chrome.	Cr	52,0	Rubidium.	Rb	85,45
Cobalt	Co	58,97	Ruthénium	Ru	101,7
Colombium (Niobium)	Cb	93,5	Samarium	Sa	150,4
Cuivre	Cu	63,57	Scandium.	Sc	44,1
Dysprosium.	Dy	162,5	Sélénium.	Se	79,2
Erbium.	Er	167,7	Silicium	Si	28,3
Etain.	Sn	119,0	Sodium.	Na	23,00
Europium.	Eu	152,0	Soufre	S	32,07
Fer.	Fe	55,84	Strontium	Sr	87,63
Fluor.	F	19,0	Tantale.	Ta	181,5
Gadolinium	Gd	157,3	Tellure.	Te	127,5
Gallium.	Ga	69,9	Terbium	Tb	159,2
Germanium.	Ge	72,5	Thallium	Tl	204,0
Glucinium	Gl	9,1	Thorium	Th	232,4
Hélium	He	3,99	Thulium	Tm	168,5
Hydrogène	H	1,008	Titane	Ti	48,1
Indium	In	114,8	Tungstène	W	184,0
Iode	I	126,92	Uranium	U	238,5
Iridium.	Ir	193,1	Vanadium	V	51,0
Krypton	Kr	82,92	Xénon	Xe	130,2
Lanthane.	La	139,0	Ytterbium (Néo-Ytterbium)	Yb	172,0
Lithium.	Li	6,94	Yttrium	Y	89,0
Lutécium.	Lu	174,0	Zinc	Zn	65,37
Magnésium	Mg	24,32	Zirconium	Zr	90,6
Manganèse	Mn	54,93			
Mercure	Hg	200,6			

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE

a.	Acide.	kil.	Kilogramme.
amm.	Ammoniaque; ammoniacal.	liq.	Liqueur; liquide.
app.	Appareil.	m.	Mètre.
aq.	Aqueux; aqueuse.	mgr.	Milligramme.
Am	NH^4	min.	Minute.
B. M.	Bain-marie.	mm.	Millimètre.
cal.	Calories.	mol.	Molécule.
cf.	Voir.	N.	Normal.
cm.	Centimètre.	p.	Partie.
cm^2	Centimètre carré.	p. e.	Par exemple.
cmc.	Centimètre cube.	pr.	Précipité; précipitation.
d.	Densité.	qté.	Quantité.
diff[t]	Difficilement.	qualit.	Qualitatif; qualitativement.
dissol.	Dissolution.	quant.	Quantitatif; quantitativement.
E. R.	Eau régale.	R.	Réactif.
éq.	Equivalent.	R. S.	Rouge sombre.
excl[t]	Exclusivement.	R. V.	Rouge vif.
fac[t]	Facilement.	sol.	Soluble; solution.
F. O.	Feu oxydant.	temp.	Température.
F. R.	Feu réducteur.	vol.	Volume.
gr.	Gramme.	vol[t]	Volumétriquement.
h.	Heure.	V. H.	Voie humide.
hypo.	Hyposulfite de soude.	V. S.	Voie sèche.
insol.	Insoluble.		

ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

Ann. Chim. Phys.	Annales de Chimie et de Physique. Paris.
Ann. Min.	Annales des Mines. Paris.
B. E.	Bureau d'Essais de l'École des Mines.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Berlin.
Bull. Ind. Min.	Bulletin de la Société de l'Industrie minérale. Saint-Étienne.
Bull. Soc. Chim.	Bulletin de la Société chimique de France. Paris.
Campredon.	L. Campredon : Guide pratique du Chimiste métallurgiste, 2e éd., Béranger, éditeur, Paris.
Carnot.	A. Carnot : Traité d'analyse des substances minérales : Dunod, éditeur, Paris.
Chem. News	Chemical News (The). Londres.
Chem. Zeitg.	Chemiker Zeitung. Cöthen.
C. R.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris.
Dict. W.	Ad. Wurtz : Dictionnaire de Chimie.
Fres.	R. Fresenius : Traité d'Analyse chimique quantitative ; 8e éd. française ; Masson, éditeur, Paris.
G. C.	G. Chesneau (méthode ou observation inédite).
Hollard.	A. Hollard et L. Bertiaux : Analyse des métaux par électrolyse : 2e éd. Dunod, éditeur, Paris.
Rev. Métal.	Revue de Métallurgie. Paris.
Z. physik. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES THÉORIQUES DES MÉTHODES D'ANALYSE MINÉRALE

L'analyse chimique a pour but de reconnaître les corps simples contenus dans une substance donnée, solide, liquide ou gazeuse.

On peut se proposer de déterminer seulement la *nature* des corps composants : l'analyse est dite alors *qualitative*. On peut en outre rechercher les *proportions relatives* de chacun des corps composants, c'est-à-dire la composition centésimale de la substance donnée : l'analyse est dite alors *quantitative*.

L'analyse quantitative doit toujours être précédée d'une analyse qualitative complète de la substance donnée ; c'est un principe fondamental que le chimiste ne doit jamais perdre de vue.

Les procédés d'analyse chimique sont basés sur les lois générales de la chimie et exigent, en outre, la connaissance très approfondie des propriétés spéciales des corps simples et de leurs principaux composés : on les supposera connues, et on ne reprendra, en les précisant et développant au point de vue analytique, que celles des lois générales ou des propriétés des corps servant *directement* au dosage des éléments dans les substances minérales.

1. Emploi des caractères distinctifs dans les recherches qualitatives.

Les caractères que l'on peut employer pour reconnaître qualitativement les corps simples ou des composés déterminés dans une substance donnée sont de deux sortes : *physiques* et *chimiques*.

Comme *caractères physiques*, on a recours aux suivants : la *couleur*,

souvent masquée par l'état de division, et que l'on peut alors faire mieux apparaître en mouillant le corps en poudre soit avec de l'eau, soit avec des liquides très réfringents comme la benzine ; la *dureté*, l'*odeur*, la *densité*, la forme *cristalline* ou l'apparence *amorphe*, en s'aidant de la loupe, et au besoin du microscope. Dans bien des cas, l'examen minéralogique renseigne suffisamment sur la nature des éléments pour pouvoir aborder immédiatement l'analyse quantitative des galènes, pyrites, blendes, etc. bien cristallisées.

Le point de fusion pour les solides, d'ébullition pour les liquides peut être un caractère physique très précieux pour identifier une substance. Il en est de même de la coloration donnée aux flammes (bec Bunsen, spectroscope employé en analyse spectrale).

Comme *caractères chimiques*, on a recours aux réactions les plus variées :

1° Action de la chaleur seule ou combinée avec des réactifs oxydants ou réducteurs, constituant les recherches par *voie sèche* (chalumeau p. e.) ;

2° Dissolution dans l'eau, les acides ; emploi de réactifs appropriés pour produire des composés à couleur, odeur, etc. connues : ces procédés constituent les recherches par *voie humide*.

Comme le nombre des corps simples n'est pas très considérable, et que, surtout dans les substances minérales naturelles, les genres de combinaison les plus fréquents sont assez limités (principalement : sulfures, oxydes, silicates, carbonates et phosphates), il suffit en général d'un assez petit nombre de caractères pour identifier un élément avec certitude ; la probabilité pour qu'un corps déterminé soit présent dans la substance étudiée augmente en effet très rapidement avec le nombre des coïncidences observées. Quelquefois un seul essai suffit : odeur de SO^2 en grillant le corps à l'air — la substance contient du soufre ; dégagement à froid par les acides d'un gaz inodore, troublant l'eau de chaux — on a affaire à un carbonate. Exemple de deux essais : SO^4H^2 donne un pr. blanc dans la sol. HCl d'un minerai : ce pr. blanc lavé à l'eau, et mis en suspension dans l'eau, noircit par un courant de H^2S — le corps renferme du plomb.

Les éléments ayant été ainsi reconnus avec toute la certitude désirable, il s'agit de les séparer. Les procédés de séparation que l'on peut employer en analyse minérale sont de trois sortes : *physiques, chimiques* ou *électrolytiques*.

PROCÉDÉS PHYSIQUES DE SÉPARATION DES CORPS

Étant donné un mélange homogène, solide, liquide ou gazeux, le seul moyen pratique que l'on ait pour séparer les corps différents qu'il renferme consiste à créer par un procédé quelconque une *discontinuité* (différence de *phases*) dans les états des corps en présence ; ce résultat une fois obtenu permet d'employer des moyens de séparation purement mécaniques. On a donc à considérer les cas sui-

vants : séparation des solides entre eux — séparation des solides d'avec les liquides et les gaz — séparation des liquides entre eux — séparation des gaz d'avec les corps solides ou liquides — et séparation des gaz entre eux.

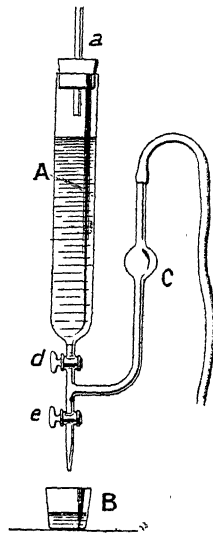
2. Séparation des solides entre eux.

Si l'on a un mélange *hétérogène* de deux solides, on peut utiliser pour les séparer leur différence de densité, en les mettant en suspension dans un liquide de densité intermédiaire entre celles des deux solides.

Fig. 1.

Pour les corps minéraux où les densités les plus usuelles sont comprises entre 2 et 3,5, on peut employer utilement : *pour les corps insolubles dans l'eau*, des sol. de sels très denses, tels que l'iodure double de K et Hg (liq. de Thoulet) en sol. saturée (d = 2,77 à 2,9), le boro-tungstate de Cd (liq. de Klein, d = 3,28) ; *pour les corps solubles dans l'eau*, des liquides organiques tels que :

L'iodure de méthyle CH^3I d = 2,237
Le tétrabromure d'acétylène $C^2H^2Br^4$ d = 2,95
L'iodure de méthylène CH^2I^2 d = 3,40

On diminue au besoin la densité des solutions aqueuses avec de l'eau, et celle des liqueurs organiques avec de la benzine. Si l'on n'a aucune notion sur les densités des corps à séparer, on les verse en poudre sur la liqueur ; s'ils surnagent tous les deux, on diminue la densité de la liqueur jusqu'à ce que l'un des corps tombe au fond. On peut utiliser ce mode de séparation dans des appareils spéciaux tels que le tube de Thoulet (fig. 1) comprenant : un tube gradué A dans lequel on met le liquide tenant en suspension les solides à séparer, la graduation du tube servant à ajouter des proportions voulues d'eau ou de benzine ; un tube *a* permettant de faire le vide dans l'app. et d'enlever ainsi les bulles d'air contenues dans le mélange en poudre; une tubulure C par laquelle on peut insuffler de l'air pour brasser le mélange des liq. ; enfin deux robinets *d* et *e* dont la manœuvre permet, suivant les cas, d'enlever du liquide ou d'expulser les corps tombés au fond du tube A et de les recueillir dans un vase B.

On se sert fréquemment de l'inégale vitesse de chute dans l'eau des grains d'égale grosseur et d'inégale densité : c'est la séparation par *lévigation* qui n'est jamais qu'approximative, les grosseurs des grains étant forcément inégales, mais qui est très commode pour l'*enrichissement* de corps, en petite quantité, disséminés dans beaucoup de matière sans valeur, quand la différence de densité est très grande (p. e. galène, $d = 7{,}5$, mélangée avec quartz, $d = 2{,}6$, ou calcaire, $d = 2{,}7$).

On peut utiliser les propriétés magnétiques de certains corps (Fe^3O^4, Fe, Ni, Co) pour faire des séparations au moyen d'un aimant.

Si l'on a affaire à un mélange solide homogène, on n'a pas d'autre ressource que de le transformer, par une réaction chimique ou un

dissolvant approprié, en un des systèmes *solide-liquide*, ou *solide-gaz* qui vont être étudiés.

3. Séparation des solides et des liquides.

a. **Filtration.** — La séparation des solides et des liquides est l'opération la plus fréquente en chimie analytique ; elle constitue la *filtration* qui consiste à verser le mélange de solide et de liquide sur une paroi poreuse dont les pores soient assez grands pour laisser passer le liquide, et assez petits pour retenir toutes les particules solides. Comme corps filtrant on emploie le papier Berzélius, l'amiante ou le coton de verre, supportés par des entonnoirs de forme appropriée.

La *vitesse de filtration* dépend de la grandeur des pores du corps filtrant, de la pression et de la température, et elle croît avec ces trois facteurs.

L'effet de la grandeur des pores est évident: les pores doivent être plus petits que les grains: s'ils sont plus grands, les grains passent, s'ils sont égaux, les grains les bouchent et la filtration s'arrête. Il y a donc avantage à ce que les particules solides soient aussi volumineuses que possible, sans aller jusqu'à pouvoir retenir de l'eau-mère intercalée ne s'éliminant plus par lavage : on verra plus loin (4) comment on arrive à avoir des grains de grosseur convenable.

L'influence de la pression sur l'écoulement des liq. est bien connue. On peut accroître cette pression soit en augmentant la hauteur du liq. au-dessus du filtre, ou en exerçant une pression (procédés utilisables dans l'industrie mais non en analyse minérale), soit en laissant la pression atmosphérique au-dessus du liq. et la diminuant au-dessous. C'est ce dernier procédé qu'on emploie en analyse en allongeant la douille de l'entonnoir par un tube que le liquide remplit bientôt, et dont la hauteur diminue d'autant la pression atmosphérique sous le filtre. Ce tube ne doit pas être trop étroit, parce que le frottement du liq. est inversement proportionnel à la 4e puissance du diamètre du tube. On arrive à de meilleurs résultats en faisant au moyen d'une trompe un vide constant sous le filtre : avec les papiers très poreux que livre actuellement l'industrie, ces procédés sont d'ailleurs rarement nécessaires.

L'effet de la température sur la vitesse de passage du liq. à travers les pores du corps filtrant tient à ce que cette vitesse dépend de la viscosité du liq. et que celle-ci diminue quand la temp. s'élève : on a donc intérêt à filtrer aussi chaud que possible, mais on est souvent limité par l'accroissement de solubilité du corps solide avec la température.

b. **Théorie du lavage.** — La simple filtration du mélange d'un solide et d'un liquide ne les sépare pas complètement, parce que le solide reste mouillé par le liquide et en retient ainsi une certaine quantité. On peut admettre, sans grande erreur, que la qté de liq. retenue ainsi par le mouillage est proportionnelle à la surface mouillée, et il est facile de calculer que, pour un même poids de corps à laver, cette qté sera directement proportionnelle à la finesse des grains.

Supposons en effet que nous ayons une substance en grains de forme

sphérique, soit de diamètre D, soit de diamètre d plus petit et égal à $\frac{D}{n}$. Pour un même poids, on aura un nombre de petits grains égal au cube du nombre de gros grains, puisque les volumes des grains sont dans le rapport de $\frac{D^3}{\left(\frac{D}{n}\right)^3} = n^3$. Or la surface totale des gros grains est à la surface totale des petits dans le rapport $\frac{D^2}{n^3\left(\frac{D}{n}\right)^2} = \frac{1}{n}$. La surface des petits grains est donc n fois plus grande que celle des gros et tend vers l'infini quand le grain devient infiniment petit ; c'est ce qui explique que pour les corps gélatineux représentant le maximum de finesse (grains invisibles au microscope), le liquide de mouillage soit continu. A cet effet de la surface vient d'ailleurs s'ajouter l'influence de la *capillarité* qui retient aussi du liquide entre les grains.

La séparation n'est donc complète qu'à la condition de déplacer le liquide primitif par un autre liquide dans lequel les particules solides soient insol., tandis que le liq. primitif y est sol. : c'est l'opération du *lavage*. Le liq. servant au lavage doit être facile à expulser ultérieurement par simple évaporation ; celle-ci doit d'ailleurs être faite à une temp. supérieure au point d'ébullition du liq. de lavage, car on sait que la tension de vapeur d'un liq. mouillant la surface d'un solide est, à cause de la capillarité, très inférieure à celle du même liq. pris en masse.

Le précipité étant réuni au fond du filtre, combien de fois doit-on remplir le filtre avec du liq. de lavage, pour être sûr que le pr. est pratiquement débarrassé du liq. primitif ? Théoriquement, si le pr. n'avait aucune action physique sur les impuretés en solution dans l'eau mère, il suffirait, comme on va le montrer, d'un nombre restreint de lavages pour le purifier complètement. Dans ce cas en effet, le vol. v du liq. de mouillage imprégnant le filtre et le pr. est constant, et à chaque addition du liq. de lavage il se dilue d'une façon uniforme dans le vol. V de l'ensemble du liq.; les impuretés du liq. de mouillage sont donc ramenées à chaque addition à la fraction $\frac{v}{V}$ du poids qu'elles avaient après égouttage du liq. précédent, en sorte que, après n additions de liquide de lavage, les impuretés sont réduites à la fraction $\left(\frac{v}{V}\right)^n$ de leur valeur initiale. On voit ainsi que le résidu d'impuretés sera d'autant plus faible que n est plus grand, et v plus petit par rapport à V. Pour diminuer v, on part de poids de précipités aussi faibles que le comporte le degré de précision des balances comparé à celui de l'exac-

titude qu'on désire obtenir, et on prend des filtres de faible surface ; mais en diminuant celle-ci, on réduit forcément le volume du liq. de lavage dans une proportion plus grande encore, ce qui agit en sens inverse du résultat à atteindre : pratiquement, on proportionne la grandeur du filtre à celle du vol. du pr., de telle sorte que v ne dépasse pas autant que possible le dixième environ du vol. total V du liq. que peut contenir le filtre. On voit ainsi en posant $\frac{v}{V} = \frac{1}{10}$ qu'il suffit de quatre lavages seulement pour que les impuretés retenues par le filtre et le pr. soient réduites au $\frac{1}{10\,000}$ de leur valeur initiale, ce qui est suffisant en pratique.

On peut se proposer d'effectuer un lavage aussi complet que possible avec une quantité déterminée de liquide L qu'on divise en n parties égales, n étant le chiffre total des lavages. On a alors $V = \frac{L}{n} + v$ et au bout du n^e lavage les impuretés sont réduites à la fraction $\left(\frac{v}{\frac{L}{n}+v}\right)^n$ de leur valeur initiale. Il est facile de vérifier en se donnant pour v et L des valeurs déterminées que cette fraction est d'autant plus petite que n est plus grand ; d'où cette règle pratique : *quand on a une quantité de liquide limitée pour opérer un lavage, il est préférable de laver un grand nombre de fois avec de petites quantités de liquide, plutôt qu'un petit nombre de fois avec de grandes quantités*. C'est une règle qu'il ne faut jamais perdre de vue lorsqu'on opère avec un liquide de lavage coûteux comme l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, etc.

c. **Lavage par décantation.** — Tout ce que nous avons dit sur la filtration s'applique à la décantation.

Pour décanter un liq., on laisse le pr. se rassembler au fond d'un verre p. e., puis on enlève le liq. qui occupe la partie supérieure du verre avec précaution, pour que le pr. ne soit pas entraîné. On remplace ce liq. par de l'eau pure, que l'on agite avec le pr., on laisse reposer encore au fond du verre, décante de nouveau et ainsi de suite.

Ce procédé basé sur le même principe que la filtration est moins rapide que celle-ci parce que dans la décantation le résidu laissé chaque fois a une valeur relative beaucoup plus grande que dans la filtration : par suite, il faut renouveler plus souvent le liq. pour éliminer les impuretés. Il est donc rare qu'on puisse laver complètement par décantation, sauf pour les dépôts électrolytiques ; mais cette opération est très utile pour commencer la purification que l'on termine ensuite par un lavage sur filtre.

La décantation est souvent nécessaire, si le pr. a dû être obtenu en liq. très acide ou caustique qui attaquerait le papier des filtres : avec trois ou quatre décantations, on dilue assez l'acide ou l'alcali pour pouvoir ensuite filtrer.

Avec les appareils à force centrifuge, on peut rendre le lavage par décantation beaucoup plus précis.

d. **Phénomènes d'adsorption**. — L'expérience prouve que dans la plupart des cas il faut un nombre de lavages bien supérieur à celui qu'indique le raisonnement précédent, pour obtenir un degré de pureté acceptable ; en voici la raison.

On a supposé dans ce raisonnement que la concentration des impuretés dans le liquide *au contact du précipité* était la même qu'au sein du liquide ; or il en est rarement ainsi. Par suite d'une attraction qui s'exerce entre le corps solide et le corps dissous à la surface de contact, le vol. de liq. qui imprègne le filtre et le pr. après égouttage complet, retient une qté d'impureté supérieure à celle que contient un vol. égal du liq. qui a filtré : il y a eu absorption de la matière dissoute par le corps solide. On désigne souvent ce genre spécial d'absorption sous le nom d'*adsorption*. La qté d'impureté restant après chaque lavage est donc plus grande que celle que nous avons calculée, et la qté enlevée pendant chaque lavage est plus faible : ces deux causes font que le lavage est moins efficace que nous ne l'avons admis. On n'a que fort peu de données sur les lois de l'adsorption ; on peut admettre avec vraisemblance qu'elle est proportionnelle aux surfaces et, par suite, d'autant plus grande pour un même poids d'un corps qu'il est dans un état de division plus avancé. C'est ce qui fait que les corps gélatineux sont les plus difficiles à bien débarrasser des réactifs qui les imprègnent. L'adsorption paraît en outre être en rapport avec la concentration du corps dissous, et dépendre à la fois de la nature du corps dissous et de celle du corps solide.

Ces phénomènes empêchent de donner des règles absolues sur le nombre de lavages à effectuer dans chaque cas donné, et bien souvent on ne peut donner d'autre indication que la suivante : *renouveler les lavages jusqu'à ce que le dernier liquide égoutté ne contienne plus de trace appréciable de l'impureté à éliminer sous l'action de réactifs appropriés* (NO^3Ag s'il s'agit de chlorure, Am^2S s'il s'agit de fer, etc..).

On doit tenir compte de l'adsorption d'une manière toute spéciale lorsqu'on doit doser sur une fraction déterminée du vol. d'un liq., la qté. de corps dissous dans ce vol., et qu'on doit au préalable séparer par filtration le liquide d'un corps solide qu'il tient en suspension. Dans ce cas, il faut toujours rejeter les premières gouttes qui traversent le filtre, car elles sont appauvries en corps dissous par l'influence adsorbante du filtre. Celui-ci atteint d'ailleurs très vite son état d'equilibre, et la sol. qui s'écoule au bout de quelques instants a la même concentration que la sol. versée dans le filtre.

Ces phénomènes d'adsorption sont particulièrement marqués avec les sol. alcalines et à un degré beaucoup moindre avec les acides et les sels. C'est ainsi qu'il est impossible, quel que soit le nombre des lavages, de débarrasser les hydrates de Ni et Co, qui sont très gélatineux, de la potasse qui les a précipités. C'est aussi pour le même motif que l'essai chlorométrique du chlorure de chaux doit être fait avec le liq. trouble, $Ca(OH)^2$ adsorbant $(ClO)^2Ca$ dissous.

Il faut également tenir compte dans le lavage du filtre de ce que, par suite de phénomènes de capillarité, les corps en solution dans le liq. ont tendance à grimper vers les bords du filtre qui sont plus secs que le fond ; aussi doit-on avoir toujours grand soin de laisser les bords supérieurs du filtre à 1 cm. au-dessous du bord de l'entonnoir, et d'arroser les bords du filtre par un jet du liq. de lavage pour entraîner les sels qui tendent à s'y accumuler.

4. Influence de l'état physique des précipités sur la filtration.

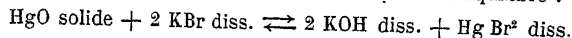
Il y a intérêt au point de vue de la bonne marche d'une filtration à ce que les corps solides à laver sur filtre soient en grains suffisamment gros. Le plus souvent on a à filtrer des pr. produits par double décomposition en sol. aqueuse, et un grand nombre sont si fins qu'ils passent aisément à travers les filtres (p. e. oxalate de Ca pr. à froid). On arrive à augmenter très notablement la grosseur des grains en laissant reposer le pr. dans l'eau-mère où il s'est formé, de préférence à chaud : il en résulte, si le pr. est de nature cristalline, une disparition des cristaux les plus petits et un accroissement des cristaux les plus gros, d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Pour les corps pr. à l'état amorphe gélatineux, il y a tendance à se produire, dans les mêmes conditions, des flocons plus denses se prêtant mieux à la filtration ; d'où cette règle pratique :

Il faut avant de procéder à la filtration laisser digérer à chaud le plus longtemps possible le précipité dans la liqueur où il s'est formé.

Cette particularité, qui joue un rôle considérable dans la plupart des méthodes d'analyse par précipitation, est connue depuis longtemps, mais les causes n'en ont été élucidées que récemment ; il y en a deux agissant d'une façon distincte.

a. **Influence de la finesse des grains sur la solubilité.** — Le coefficient de solubilité d'un corps solide dans un dissolvant ne dépend pas seulement de la température, il est aussi en rapport avec la dimension des particules solides qui sont en contact avec la solution, et est plus grand pour les particules extrêmement fines que pour les grains dépassant une grosseur déterminée.

Cette propriété en contradiction apparente avec les idées reçues sur la constance du coefficient de sol. des corps, a été découverte par W. Ostwald (*Z. physik. Ch.*, **34**, 495 ; 1900) à la suite d'une étude de la réaction d'équilibre :

$$\text{HgO solide} + 2\ \text{KBr diss.} \rightleftarrows 2\ \text{KOH diss.} + \text{Hg Br}^2\ \text{diss.}$$

La limite obtenue en prenant une sol. normale de KBr a été de 7,18 p. 100 de KBr transformé à 22° en $HgBr^2$ par l'oxyde mercurique rouge (précipité *per se* cris-

tallin) et de 7,68 p. 100 avec HgO jaune obtenu par voie humide en précipitant par KOH un sel mercurique. W. Ostwald, supposant que cette différence tenait à une plus grande solubilité de HgO jaune par suite de la finesse plus grande des grains, reprit l'expérience avec HgO rouge pulvérisé très finement par agitation avec des corps durs (grenats) ; il trouva alors une limite encore plus élevée qu'avec HgO jaune, soit 8,10 p. 100 du KBr transformé, cette différence tenant sans doute à ce que HgO rouge ainsi trituré avait un grain encore plus fin que l'oxyde jaune.

W. Ostwald a poursuivi alors des expériences dans ce sens et vérifié que ce fait est général, les sels insol. ou peu sol. tels que l'oxalate de chaux, le $PbCl^2$, etc. offrant des différences allant jusqu'à 3 p. 100 dans leur solubilité suivant leur degré de pulvérisation. Un accroissement plus grand encore dans la solubilité du gypse a été constaté par G. A. Hulett (*Z. physik. Ch.*, **37**, 385 ; 1901) : la solubilité de SO^4Ca, constante pour les grosseurs de grains $\geqq$ 0mm,002 (deux microns = 2 μ) et égale à 2gr,034 par litre à 25°, augmente si les grains sont $< 2\ \mu$, et atteint un maximum de 2gr,475 par litre, soit un accroissement de 15,7 p. 100, lorsque les grains sont $\leqq$ 0,3 μ. D'après G. A. Hulett, l'accroissement serait encore plus marqué avec SO^4Ba.

La raison de cette différence de solubilité suivant que la finesse des grains dépasse, ou non, une certaine dimension ε, peut s'expliquer ainsi. La solution d'un solide dans un liq. s'opère par émission de molécules sollicitées d'une part (fig. 2) par l'attraction f du liq. sur les molécules de la surface du solide (attraction se manifestant par les phénomènes capillaires et la pression osmotique), d'autre part par la force inverse de cohésion p du solide. La force d'attraction du liq. va en diminuant au fur et à mesure que sa concentration augmente, tandis que la force de cohésion du solide reste constante, et la solution est saturée lorsqu'il y a équilibre entre ces deux forces.

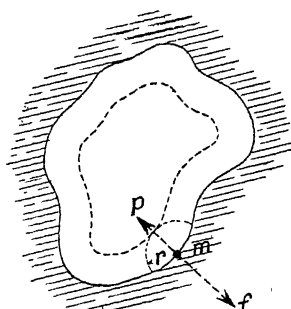



Fig. 2.

Nous ignorons la valeur de l'attraction de cohésion du corps solide sur une molécule de sa surface, mais elle doit certainement décroître très rapidement avec cette distance, la cohésion des corps solides ne s'exerçant qu'à une très faible distance : il n'y a donc que les molécules voisines de la molécule considérée, dans une zone de rayon r extrêmement petit, qui exercent une attraction de cohésion sur cette molécule. Pour un fragment d'une certaine grosseur, cette attraction sur les points de la surface ne se fait sentir par suite que dans une pellicule d'épaisseur r.

Si donc tous les fragments d'un solide ont une épaisseur dépassant la valeur $\varepsilon = 2\ r$, la force de cohésion p aura la même valeur en tous les points de la surface des fragments, et lorsque le liquide au contact du solide en aura dissous une certaine quantité, on conçoit qu'il y ait

équilibre entre la force d'attraction de cette solution et la force de cohésion sur tous les points de la surface des fragments solides : c'est le phénomène habituel de la *saturation* indépendant de la dimension des fragments du corps solide en contact avec la solution saturée, et ne dépendant (à pression extérieure constante) que de la température.

Mais si l'on introduit dans le liq. ainsi saturé des grains du solide dont la dimension soit inférieure à ε, la force de cohésion ayant une valeur moindre à sa surface que dans les fragments présents dans la sol. saturée, le grain $< \varepsilon$ ne sera plus en équilibre avec la sol. saturée, et il se dissoudra forcément. Mais alors le liq. deviendra *sursaturé* par rapport aux fragments $> \varepsilon$, et la matière dissoute du petit grain ira se déposer plus ou moins vite sur les fragments $> \varepsilon$: pour SO^4Ca, les expériences de G. A. Hulett montrent que cette dimension limite $\varepsilon = 2\ \mu$.

Si donc tous les fragments du solide sont $< \varepsilon$, la sol. pourra atteindre une concentration supérieure à celle du coefficient de solubilité habituel; ce cas, d'ailleurs assez rare, se produit p. e. quand on veut précipiter par $BaCl^2$ des traces d' SO^4H^2 dans un grand vol. d'eau : le pr. ne se forme souvent qu'au bout d'un temps très long par suite d'une *sursaturation* initiale. Si au contraire il y a des fragments les uns plus gros, les autres plus petits que ε, ces derniers finiront par se dissoudre et leur matière ira accroître les plus gros jusqu'à ce que tous les grains aient une dimension $\geqq \varepsilon$. C'est ce dernier cas qui doit se produire le plus souvent dans la formation de pr. très fins tels que SO^4Ba, l'oxalate de Ca, etc. ; en laissant reposer longtemps le pr. au sein de la liq. où il s'est produit, on laisse aux grains les plus fins $< \varepsilon$ le temps de se redissoudre et d'accroître les grains les plus gros, cet accroissement des grains les plus gros étant d'ailleurs d'autant plus rapide que la température est plus élevée, en raison de la plus grande vitesse de diffusion à chaud qu'à froid des molécules dissoutes.

C'est aussi là très probablement qu'il faut trouver l'explication de l'attaque beaucoup plus aisée et rapide des silicates par les acides, du wolfram par l'eau régale, du fer chromé par le bioxyde de Na, etc. quand ces corps sont réduits en poudre extrêmement fine, porphyrisés et passés au tamis de soie.

b) **Influence de la tension superficielle sur la grosseur des grains.** — Une seconde cause tend à faire croître indéfiniment les grains les plus volumineux aux dépens des plus petits. A la surface de séparation entre les corps solides et liquides, même sans aucune action dissolvante en jeu, il doit exister une tension superficielle comme celle que l'on cons-

tate à la surface de séparation des liquides et des gaz, et qui produit les phénomènes de capillarité. Cette tension superficielle tend à diminuer le plus possible la somme des surfaces existantes, de manière à faire occuper à un même vol. de corps la plus petite surface possible. Comme les précipités chimiques ne sont d'ailleurs jamais rigoureusement insol. et qu'à travers le liq. environnant il peut se produire des échanges continuels entre les particules solides par l'intermédiaire des molécules dissoutes, les grains les plus gros finissent par s'accroître aux dépens des plus petits, même quand ceux-ci ont une dimension supérieure à ε : c'est là un exemple de la loi physique très générale connue sous le nom de *principe de la moindre action*. L'accroissement des gros cristaux d'alun aux dépens des petits dans une eau-mère saturée dérive de ce principe, et c'est pour la même raison que deux liquides non miscibles, quand ils ont été agités violemment de façon à produire une émulsion d'apparence homogène, finissent par se résoudre en deux masses uniques, ou tout au moins en grosses gouttes nettement séparées, même quand ils ont des densités très voisines (p. e. mélange d'aniline et d'eau).

Lorsqu'il s'agit des précipités utilisés en chimie analytique, toujours extrêmement peu solubles, et où ces phénomènes se passent avec une grande lenteur, on n'a jamais à craindre que la grosseur des grains devienne telle que l'eau-mère y reste mécaniquement interposée, et toutes les fois que les circonstances le permettent, on doit observer la règle ci-dessus indiquée (digestion à chaud du pr. dans sa liq. aussi longtemps que possible), règle dont l'analyse minérale offre d'importantes applications : précipitation de SO^4H^2 par $BaCl^2$, de la chaux par l'oxalate d'amm., etc.

5. Précipités amorphes colloïdes.

Un très grand nombre de pr. utilisés en analyse se présentent sous la forme amorphe colloïdale : tels sont les hydrates de Fe, Al, Cr, Ni, Co, etc., la plupart des sulfures métalliques, la silice, etc. Les phénomènes d'adsorption s'y manifestent avec une énergie particulière : leur purification par lavage est donc très difficile, d'autant plus qu'ils obstruent facilement les pores des filtres et que la filtration est très lente ; elle est parfois même impossible pour quelques-uns d'entre eux (hydrate de Ni retenant toujours de la potasse, etc.).

Mais une autre de leurs propriétés vient encore rendre leur purification par lavage plus difficile. Ces pr. gélatineux ont la propriété

de former avec l'eau pure une solution intermédiaire entre les solutions proprement dites et les mélanges boueux, qu'on appelle *pseudo-solutions* ou *solutions colloïdales*, ou encore *hydrosols*, en donnant le nom de *hydrogels* aux corps colloïdaux. Ces pseudo-solutions traversent tous les filtres. Elles sont souvent instables, mais dans des cas fréquents en analyse elles peuvent tenir indéfiniment les corps gélatineux en suspension : le type de ces pseudo-solutions sont les solutions d'hydrates métalliques obtenues par dialyse de sels minéraux très dilués.

Ces sol. colloïdales sont détruites, comme nous allons voir, par la présence des acides et des sels minéraux qui rassemblent la matière gélatineuse sous forme de flocons ne pouvant plus traverser les filtres. Il en résulte que lorsqu'on produit ces corps colloïdaux en analyse minérale, ils sont bien rassemblés en flocons dans l'eau-mère, à cause des sels minéraux dissous provenant des réactifs employés, et quand on jette le tout sur filtre, le liq. passe clair. Vient-on à laver avec de l'eau pure, l'action précipitante des sels de l'eau-mère s'affaiblit progressivement, le colloïde entre en pseudo-solution, traverse ainsi le filtre, puis se reprécipite dans le récipient où l'on a recueilli l'eau-mère, à cause des sels dissous dans celle-ci. On a ainsi l'impression que le précipité *a traversé le filtre* à l'état de particules solides, alors qu'il ne l'a fait qu'à l'état de pseudo-solution. Au point de vue pratique du lavage, le résultat est d'ailleurs le même : il est impossible de continuer les lavages à l'eau pure sous peine de perdre dans le filtrat tout ou partie du précipité (cas de ZnS, NiS, etc. colloïdaux).

Certains sulfures obtenus en solution très étendue restent d'ailleurs longtemps en sol. colloïdale malgré la présence d'acide libre (chlorures d'Sn ou Sb traités par H^2S en sol. très diluée). S'il n'y a pas d'acides ou de sels libres, la pseudo-solution subsiste indéfiniment : tel est le cas de As^2O^3 en sol. aqueuse étendue traitée par H^2S.

La connaissance aussi exacte que possible des conditions dans lesquelles se forment les pseudo-solutions, et des procédés permettant de les détruire ou d'empêcher leur production, est donc nécessaire en analyse minérale, où prédominent les pr. colloïdaux, à cause de l'emploi si fréquent des hydrates et sulfures métalliques, qui sont particulièrement insolubles.

Au point de vue physique, les pr. colloïdaux sont formés de particules ou *micelles* incomparablement plus fines que les pr. cristallins ordinaires. Ceux-ci ne descendent pas en général au-dessous du micron, tandis que les micelles ont des dimensions environ mille fois plus petites et sont invisibles avec les microscopes ordinaires. On peut cependant les apercevoir avec des artifices spéciaux, en les

éclairant violemment par un faisceau lumineux n'entrant pas dans le microscope (méthode de Siedentopf et Zsigmondy) : elles deviennent alors distinctes sous forme de particules isolées, à la façon des poussières de l'air qu'on aperçoit même à l'œil nu sur le trajet d'un faisceau lumineux traversant une chambre noire. On a pu ainsi faire apparaître les particules d'or contenues à l'état de sol. colloïdale solide dans le verre de Bohême rose, ainsi que les micelles des sol. colloïdales de ferrocyanure de Cu, et évaluer approximativement leurs dimensions, d'après leur nombre et le poids total des micelles contenues dans un vol. déterminé.

On conçoit qu'avec des dimensions de l'ordre du millième de micron, l'énergie de surface puisse jouer un rôle prépondérant dans les forces en jeu au contact de ces particules et des liquides dans lesquels elles sont plongées, et que les pseudo-sol. résultant de ces actions aient des propriétés fort différentes de celles des sol. ordinaires de corps cristallisés. Il semble même que l'apparence gélatineuse de ces pr. et leur avidité pour l'eau soient aussi une simple conséquence de la petitesse des grains, car d'après H. Le Chatelier (*C. R.*, **147**, 660; 1908) la silice gélatineuse serait uniquement formée de cristaux de SiO^2 anhydre, retenant de l'eau mécaniquement interposée.

a. **Influences détruisant les pseudo-solutions.** — La dessiccation des sol. ou des pr. colloïdaux opérée à la temp. ordinaire produit des effets divers. Si le résidu est *vitreux* (gommes, couleurs d'aniline, etc.), la matière desséchée peut reformer des pseudo-sol. avec l'eau : c'est un *colloïde stable*. Si le résidu est *terreux*, ce qui est le cas de presque tous les colloïdes minéraux, la matière desséchée ne peut plus reformer de pseudo-sol. : c'est un *colloïde instable*. Il existe d'ailleurs des substances à propriétés intermédiaires, et cette distinction n'est pas absolument tranchée.

L'élévation de temp. favorise dans certains cas, surtout pour les colloïdes instables, la destruction des pseudo-sol. : c'est ce qui arrive toutes les fois que la digestion prolongée à chaud des pr. colloïdaux les rend grenus (alumine, MnS, ZnS, etc.). Cette transformation est encore plus rapide quand l'action de la chaleur s'exerce sur le corps desséché, comme dans l'opération connue de l'*insolubilisation* de la silice, obtenue en chauffant pendant quelques heures entre 100° et 110° la substance desséchée au préalable. Beaucoup d'hydrates métalliques (de Fe, Al, etc.) chauffés à haute temp. se transforment en corps cristallins avec dégagement de chaleur (oxydes *cuits*) et ont ainsi perdu définitivement la faculté de former des pseudo-sol. ; on peut alors les purifier par lavage des sels minéraux solubles entraînés lors de leur précipitation, s'il ne s'est pas produit de réaction entre ces sels et l'oxyde à haute temp.

Toutes les pseudo-solutions, quelle que soit la nature du colloïde, si le solvant est de l'eau, sont précipitées par l'addition d'une qté suffisante *d'un acide fort* ou *d'un de ses sels*. La matière colloïdale, après cette addition, se résout en *flocons*, puis se *sédimente*. Il suffit en général pour produire ce phénomène d'une très petite qté de matière saline.

Spring (*Rec. des Tr. chim. des Pays-Bas et de Belgique*, **19**, 204; 1900) a montré que le phénomène se passe d'après le mécanisme suivant. Le colloïde s'unit avec une certaine proportion de l'un des deux radicaux composant le sel, et se précipite ensuite. Plus un sel est hydrolysé en présence de l'eau (10), plus son *pouvoir floculant* est considérable (sels des métaux lourds).

La partie du sel fixée sur le colloïde précipité ne s'en va jamais complètement au lavage : elle lui est liée d'une façon *irréversible*. La partie ainsi fixée d'une façon irréversible au colloïde précipité est, pour un même poids de colloïde pr. dans des sol. salines de même concentration moléculaire, proportionnelle au poids mol. de la partie du sel fixé, d'après Whitney et Ober (*Z. physik. Ch.*, **39**; 1902); en lavant le colloïde avec la solution d'un autre sel, on peut remplacer dans le colloïde le premier métal fixé par celui du second sel : les absorptions par les colloïdes obéissent donc dans une certaine mesure aux lois des doubles décompositions salines.

b. **Règles pour le lavage des précipités colloïdaux.** — D'après ces données sur les propriétés, encore incomplètement connues, des sol. colloïdales, on peut déduire les règles suivantes, d'une application constante en analyse minérale :

1° Toutes les fois que le lavage à l'eau pure d'un colloïde donne une pseudo-sol., il faut faire le lavage, non pas avec de l'eau pure, mais avec une solution d'un acide ou d'un sel qui puisse être éliminé facilement par dessiccation ou calcination. L'ordre décroissant du pouvoir floculant étant le suivant : sels des métaux polyvalents, acides, sels des métaux alcalins, on est malheureusement obligé de recourir le plus souvent aux moins énergiques (a. acétique, sels ammoniacaux), sauf dans quelques cas spéciaux (p. e. $HgCl^2$ dans la pr. de ZnS).

2° Toutes les fois que l'on doit précipiter un oxyde par un alcali dans une eau-mère contenant des sels de métaux lourds, il faut, si c'est possible, redissoudre le pr. dans un acide et le reprécipiter par NH^3 : on remplace ainsi les métaux lourds entraînés dans la première précipitation par un sel ammoniacal facile à éliminer par calcination du pr. (dosage du fer, de l'Al, Mn, etc.).

6. Séparation des liquides entre eux.

a. **Mélanges hétérogènes.** — Si l'on a un mélange hétérogène (liquides non miscibles), on peut facilement les séparer par un enton-

noir à robinet, dans lequel les liquides se placent par ordre de densité, et l'on fait écouler le liq. inférieur. C'est un cas assez rare en analyse minérale, fréquent dans les analyses organiques.

On peut aussi enlever à un liquide un corps dissous au moyen d'un autre liq. non miscible avec le premier, et dans lequel le corps en question est beaucoup plus soluble : la séparation du premier liq. et du corps dissous peut même parfois être pratiquement quantitative, surtout en renouvelant plusieurs fois de suite l'épuisement du premier liquide par le second. La théorie de cette méthode, qui trouve d'importantes applications en analyse minérale, découle de ce principe que *si deux liquides non miscibles sont en contact avec un corps soluble dans chacun d'eux, ce corps se partage en général entre les deux liquides de façon que les concentrations qu'il atteint dans chacun d'eux soient dans un rapport constant* (Berthelot et Jungfleisch, *C. R.*, **69**, 338; 1869).

Soit donc p_0 le poids du corps dissous dans un vol. a d'un premier solvant; agitons cette solution avec un vol. b d'un second solvant non miscible avec le premier. Soit p_1 le poids du corps dissous qui reste dans le premier solvant; il passe alors $p_0 - p_1$ dans le second.

D'après le principe précédent, les concentrations doivent être dans un rapport constant k, ou coefficient de partage. On a donc :

$$\frac{\frac{p_1}{a}}{\frac{p_0 - p_1}{b}} = k, \tag{1}$$

k étant d'autant plus petit que la solubilité du corps dans le second liq. est plus grande que dans le premier. On tire de cette équation :

$$bp_1 = ka\,(p_0 - p_1), \quad \text{d'où :} \tag{2}$$

$$p_1 = p_0 \frac{ka}{b + ka} \cdot \tag{3}$$

On sépare b de a ; une nouvelle agitation de a avec le même vol. b laissera dans le premier liq. :

$$p_2 = p_1 \frac{ka}{b + ka} = p_0 \left(\frac{ka}{b + ka}\right)^2$$

et ainsi de suite; en renouvelant l'opération n fois, on aura :

$$p_n = p_0 \left(\frac{ka}{b + ka}\right)^n$$

c'est-à-dire la même forme d'équation que pour la filtration (3 b).

Pour enlever p. e. de l'iode dissous dans l'eau au moyen du sulfure de carbone $\left(k = \frac{1}{410}\right)$, il suffit pratiquement de trois épuisements successifs (cf. séparation de Cl, Br et I, n° 58); dans les essais d'or et d'argent par V. S. où l'on enlève le métal précieux dissous dans un silicate fondu au rouge par un bain de plomb, k est encore plus petit et un seul épuisement suffit (301) avec un volume de plomb qui ne dépasse pas le dixième de celui du silicate.

Comme pour la filtration, si l'on n'a qu'une qté limitée du second liq. pour épuiser le premier, l'épuisement sera plus complet si l'on fractionne beaucoup le second liq., que si l'on veut faire l'épuisement avec de plus grandes masses en moins grand nombre.

b. **Mélanges liquides homogènes.** — Le plus souvent, en analyse minérale, on recourt dans ce cas à des procédés chimiques ayant pour but de faire passer l'un des corps liq. à l'état solide ou gazeux, et l'on rentre dans l'un des cas de mélanges hétérogènes déjà étudiés ou qui le seront plus loin ; mais on peut se servir aussi de la méthode purement physique de *distillation.*

Si les deux liq. ont des tensions de vapeur très différentes à la même temp., s'il s'agit p. e. d'un mélange de corps dont l'un est pratiquement volatil et l'autre fixe, il suffit de chauffer le mélange à une temp. où la tension de vapeur du corps volatil dépasse la pression atmosphérique pour qu'il se dégage, et l'on condense au besoin la vapeur de celui-ci, si l'on a à l'étudier. Il reste finalement dans l'appareil de distillation le corps non volatil et des vapeurs du corps volatil qu'on balaye au moyen d'un courant de gaz inerte (H, CO^2, H^2O). On peut faciliter la distillation en faisant le vide, ce qui abaisse le point d'ébullition du corps volatil, ou bien en faisant dès le début passer le courant de gaz inerte dans le liq., chauffé à une temp. inférieure au point d'ébullition du corps volatil, ce qui diminue constamment la tension du corps volatil dans l'atmosphère au contact, et produit le même effet que le vide : tel est le cas des sol. de gaz dans les liq. qu'on peut séparer soit en chauffant légèrement, soit en faisant passer un courant d'un autre gaz à la temp. ordinaire.

Un cas très fréquent en analyse et plus simple encore, est celui de l'expulsion de HCl ou de NO^3H d'une liq. contenant SO^4H^2; il suffit de chauffer jusqu'à apparition de vapeurs blanches d'SO^4H^2 (ce qui représente une temp. d'au moins 200°) pour qu'il ne reste plus trace des acides HCl ou NO^3H beaucoup plus volatils.

Si les deux liq. miscibles n'ont pas des points d'ébullition très différents, il se vaporise simultanément une certaine qté des deux corps et il n'y a pas de séparation quantitative possible par simple distillation : on s'en sert en revanche constamment en chimie organique pour des séparations approximatives dans les analyses immédiates, en employant la méthode des *distillations fractionnées*, qui repose sur les principes suivants.

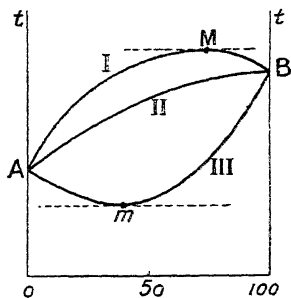
Considérons des mélanges homogènes de deux liquides, en proportions variables, et déterminons pour chaque mélange le point d'ébullition à la pression atmosphérique. Si l'on porte les compositions en abscisses et les temp. d'ébullition en ordonnées, on obtiendra des courbes allant du point d'ébullition A de l'un des corps, à celui B de l'autre, et les courbes auront l'un des trois types I, II ou III (fig. 3).

Dans le cas des courbes I et III, il y a un point d'ébullition maximum ou minimum, et à cette temp. correspond un mélange de vapeur à composition constante égale à celle du liquide : il n'y a donc pas de séparation possible par distillation frac-

tionnée, et, tout ce que l'on peut faire, c'est d'enlever l'excès de l'un des deux liq. par rapport à la composition qui correspond au point d'ébullition maximum ou minimum. C'est le cas de la sol. aqueuse d'HCl qui a un point d'ébullition maximum à 110°, auquel correspond un mélange de composition constante à 20, 24 p. 100 d'HCl ; de même NO^3H aqueux a un point d'ébullition maximum à 123°, correspondant à 58,3 d'anhydride azotique (acide que l'on appelle faussement quadrihydraté, lequel correspondrait à 60 p. 100 d'anhydride).

Fig. 3.

Au contraire, si l'on a une courbe du type II, sans maximum ni minimum, on peut alors par distillations répétées arriver à séparer approximativement les deux liq., les vapeurs qui se dégagent étant toujours plus riches que le mélange liquide en corps le plus volatil : le liq. condensé s'enrichit donc en celui-ci, tandis que le liq. résiduel s'appauvrit. En reprenant le liq. condensé et le redistillant, on enrichira encore le distillat. Il existe des appareils industriels qui permettent, par la juxtaposition d'un grand nombre d'éléments réalisant simultanément ces conditions, d'obtenir en une seule opération une séparation presque quantitative de deux liquides (p. e. eau et alcool) ou de fractionner en corps assez purs des mélanges homogènes complexes (benzols, huiles minérales, etc.).

Des appareils fondés sur ce principe n'ont guère été utilisés jusqu'à présent en analyse minérale que pour la distillation fractionnée des gaz liquéfiés à basse temp., pour la séparation des gaz rares de l'atmosphère, et aussi pour la préparation de l'oxygène en partant de l'air liquide.

7. Séparation des gaz d'avec les solides et les liquides.

La différence d'état physique rend dans ce cas la séparation facile, surtout s'il s'agit de séparer les gaz des solides. On fait rentrer aisément dans ce cas celui des solides et liq., en chauffant à une temp. où le liq. se vaporise, et en balayant à la fin par un autre gaz ou vapeur le gaz à séparer, si l'on a à doser celui-ci séparément.

C'est une opération que l'on a constamment à faire en analyse pour peser à *l'état sec* les pr. obtenus par V. H. et lavés à l'eau pure : on chauffe à 100° ou un peu au-dessus un certain temps, et on laisse refroidir dans un récipient clos, desséché par SO^4H^2, pour que le corps n'absorbe pas d'humidité en se refroidissant. On emploie à cet effet dans les laboratoires des exsiccateurs à couvercle rodé : l'a. sulfurique occupe le fond du récipient, et le filtre ou le corps à dessécher est disposé au-dessus de l'acide sur un disque percé de trous, afin de permettre à l'humidité d'être absorbée par l'acide. $CaCl^2$ desséché qu'on emploie aussi est moins actif que SO^4H^2 ; celui-ci doit être très concentré et renouvelé fréquemment.

8. Séparation des gaz entre eux.

Il n'existe pas de procédés mécaniques permettant de séparer directement un gaz mélangé à d'autres gaz. D'une façon générale, la séparation des gaz mélangés s'obtient en faisant passer un seul d'entre eux à la fois à l'état liq. ou solide par des réactifs appropriés. Si l'on a p. e.

un mélange d'O, N et CO^2, on met d'abord les gaz en contact avec une sol. de KOH qui transforme CO^2 en CO^3K^2, puis on ajoute à la potasse de l'a. pyrogallique, et O est absorbé.

Enfin un cas, fréquent en analyse, de la séparation des gaz entre eux est la *dessiccation des gaz humides :* on l'opère en faisant passer l'eau à l'état de liquide non volatil à la temp. ordinaire par SO^4H^2 concentré, ou en l'absorbant par P^2O^5 anhydre, ou par $CaCl^2$ desséché. Pour que la dessiccation soit rapide, il faut offrir au gaz une grande surface de réactif absorbant : le mieux est la pierre ponce imbibée d'SO^4H^2, si l'action de cet acide ne gêne pas.

La dessiccation absolue des gaz n'est guère réalisable avec les appareils ordinaires de chimie analytique ; mais le degré atteint avec la ponce sulfurique donne une approximation très suffisante en pratique. Il est possible que, par la suite, on emploie le froid produit par évaporation de l'air liquide pour obtenir couramment la condensation à peu près absolue de la vapeur d'eau et aussi des gaz facilement liquéfiables, comme SO^2.

SÉPARATION DES CORPS PAR RÉACTION CHIMIQUE

9. Méthodes de précipitation fondées sur les doubles décompositions salines.

La séparation s'effectue en définitive (sauf dans certaines méthodes spéciales telles que les procédés colorimétriques) par une opération purement mécanique exigeant que les corps à séparer constituent un mélange hétérogène : solide-liquide, solide-gaz ou liquide-gaz.

Lorsqu'on a un mélange liquide homogène, ce qui est le cas le plus fréquent dans les opérations de l'analyse minérale, il faut donc créer une discontinuité dans l'état physique du mélange : c'est à quoi l'on arrive soit par *précipitation chimique*, soit par *précipitation électrolytique*. On examinera successivement chacun de ces procédés.

La précipitation chimique doit être complète et sous forme d'un composé défini dont le poids permet de calculer celui de l'élément précipité.

On peut produire la précipitation chimique soit par des réactions *irréversibles* telles que des oxydations (p. e. précipitation de MnO^2 par NH^3 et Br) ou des réductions (p. e. pr. de l'or par SO^4Fe), soit par des réactions *réversibles* appartenant à la catégorie des doubles décompositions salines (p. e. pr. de SO^4H^2 par $BaCl^2$, d'HCl par NO^3Ag, etc.) : ces dernières sont de beaucoup les plus employées en analyse miné-

rale, surtout pour les méthodes pondérales, et c'est par elles que nous commencerons l'étude des principes théoriques des méthodes d'analyse minérale basées sur les réactions chimiques[1].

Les doubles décompositions salines ou actions réciproques des acides, des bases et des sels obéissent aux lois connues des *équilibres chimiques* en donnant lieu d'une façon générale à des réactions incomplètes, limitées par la réaction inverse, même lorsqu'il se produit un pr. insol. dans l'eau, ou un corps volatil : l'objet presque exclusif des études de la chimie analytique doit être la recherche des conditions dans lesquelles l'équilibre peut être déplacé dans le sens de la réaction *pratiquement totale*, c'est-à-dire assez complète pour que le poids du corps précipité qui reste en sol. soit de l'ordre de précision des appareils de mesure dont on dispose, et ne dépasse pas environ 1 mgr. par litre de sol. autant que possible. Les corps réputés les plus insol. n'ont que bien rarement une solubilité inférieure à $\frac{1}{1.000.000}$, ce qui veut dire qu'en précipitant le corps dans un volume d'eau égal à 1 litre, on perd rarement moins de 1 mgr. de matière ; on voit donc immédiatement que, sauf exceptions dûment justifiées, il ne faut pas employer de trop grands vol. de liqueur.

Nous allons passer rapidement en revue les notions sur les équilibres dans les doubles décompositions salines, et nous examinerons ensuite en détail par quels procédés on arrive à résoudre les deux problèmes qui se posent constamment en analyse minérale :

1° Rendre un pr. insol. ou peu sol. aussi complet que possible ;

2° Réciproquement, mettre en solution un corps insol. pour pouvoir le séparer d'autres corps insol., ou doser isolément ses constituants.

a. **Équilibres chimiques dans les doubles décompositions salines.** — C'est l'étude calorimétrique de la neutralisation des acides par les bases en solution dans l'eau qui permet le mieux de concevoir les réactions qui se produisent dans l'action mutuelle de deux sels en sol. Voici les faits d'expérience sur lesquels est fondée notre *théorie calorimétrique* des méthodes basées sur les doubles décompositions salines[2].

[1] On pourra consulter, pour plus de détails, l'ouvrage : *Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale*, par G. Chesneau (Dunod et Pinat, éditeurs ; Paris, 1906).

[2] On peut aussi en faire la théorie, comme l'a proposé W. Ostwald dans son ouvrage « *Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie* » en s'appuyant sur l'hypothèse de la *dissociation électrolytique en ions* des substances salines. La théorie de W. Ostwald est exposée dans notre ouvrage précité « *Principes théoriques des méthodes d'analyse minérale* », avec les raisons qui nous font préférer notre théorie calorimétrique.

D'une part le même acide dissous dans l'eau dégage des qtés de chaleur très différentes avec les différentes bases ; et réciproquement, une même base dégage des qtés de chaleur très différentes avec les différents acides, ainsi que le montre le tableau suivant, tiré des mesures effectuées par M. Berthelot :

Neutralisation des bases par les acides en solution (1/2 *éq. par lit.*)

BASES	$\frac{1}{2} SO^4H^2$	HCl	NO^3H	$C^2H^4O^2$	$\frac{1}{2} CO^2$	$\frac{1}{2} H^2S$
	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.
KOH	15,7	13,7	13,8	13,3	10,1	3,85
$\frac{1}{2}$ $Ca(OH)^2$ . .	15,6	14,0	13,9	14,4	10,5	3,90
$\frac{1}{2}$ MgO	15,1	13,8	13,7	»	9,0	»
NH^3.	14,5	12,45	12,6	12,0	5,35	3,1
$\frac{1}{6}$ Fe^2O^3.	5,7	5,9	5,9	4,5	2,00	»

On peut classer ainsi les acides en *acides forts*, *moyens* ou *faibles*, et de même les bases en *bases fortes*, *moyennes* ou *faibles*, suivant que les quantités de chaleur dégagées dans la neutralisation par une base ou un acide fort sont $\geq$ 13,5, compris entre 13,5 et 12, ou $\leq$ 12,0.

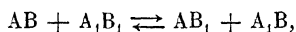
Si maintenant on mesure au calorimètre les qtés de chaleur dégagées dans la neutralisation des acides par les bases en sol. dans des vol. d'eau de plus en plus grands, on constate que la chaleur de neutralisation diminue en général quand la *dilution* augmente, très peu avec les acides forts agissant sur les bases fortes, d'une façon sensible avec les acides faibles et les bases fortes, et considérablement avec les acides faibles et les bases faibles, ainsi que le montre le tableau suivant [1] :

ACIDES et bases.	DISSOLUTION dans 4 litres.	DISSOLUTION dans 24 litres.	DIFFÉRENCE
	cal.	cal.	cal.
$NO^3H + KOH$	13,83	13,76	—0,07
$B^2O^3 + NaOH$.	11,7	10,91	—0,83
$B^2O^3 + NH^3$	9,44	7,27	—2,17

[1] Il est à remarquer que lorsque les bases et les acides *libres* dégagent beaucoup de chaleur par addition d'eau, on peut avoir augmentation au lieu de diminution de chaleur dégagée par dilution d'une sol. saline, et l'on doit tenir compte de ce fait dans le calcul des chaleurs de dilution d'après les règles de la thermochimie.

Les données du tableau précédent montrent que la combinaison de l'acide avec la base est *d'autant moins complète que la dilution est plus grande*, ou en d'autres termes que les sels sont *dissociés* ou *hydrolysés* par l'eau d'une façon plus ou moins considérable. La différence entre les chaleurs de neutralisation à deux dilutions distinctes, divisée par la chaleur de neutralisation en sol. concentrée (à la condition que la dilution de l'acide ou de la base s'effectue sans dégagement thermique) indique la proportion relative du sel qui a été décomposé par l'eau, quand on passe d'une concentration à l'autre. Cette hydrolyse est généralement inappréciable à la simple vue et ne peut être révélée que par le calorimètre, sauf dans les cas où l'hydrolyse produit un pr. (sels de Bi, Sb, Hg) ou un dégagement gazeux (bisulfites, sulfhydrates, etc.).

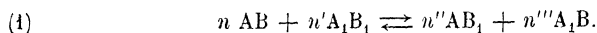
Le mécanisme des doubles décompositions salines s'explique aisément avec cette notion de l'hydrolyse des sels. La sol. d'un sel contient en effet non seulement le sel non dissocié par l'eau, mais encore une certaine proportion d'acide et de base libres, en équilibre chimique, et l'on conçoit que si l'on mélange ensemble deux solutions salines, il y ait réaction mutuelle des acides et bases libres, d'où résulte une nouvelle dissociation des sels non hydrolysés ; finalement il se produit un nouvel état d'équilibre dans le mélange où se trouvent non plus deux sels, mais quatre, conformément à l'équation :

$$AB + A_1B_1 \rightleftarrows AB_1 + A_1B,$$

(la lettre A désignant le radical acide, et B le radical basique). Il y a en outre une certaine proportion à l'état libre des acides et des bases provenant de l'hydrolyse des sels.

Si l'on appelle L la qté de chaleur qui correspondrait à la transformation totale du 1er système dans le 2e, et q la qté de chaleur dégagée en réalité par le mélange des deux sels, mesurée au calorimètre, le quotient $\frac{q}{L}$ donne approximativement la proportion relative des corps du 1er système transformés en corps du 2e. L'expérience montre que conformément au *principe de l'opposition de la réaction à l'action* (H. Le Chatelier, *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, Ann. Min., (8), **13**, 200 ; 1888) qui régit le déplacement de l'équilibre sous l'influence de la variation d'un seul de ses facteurs, la transformation est plus complète en élevant la temp. si la réaction absorbe de la chaleur, et inversement.

L'application des principes de la thermodynamique à l'étude des équilibres dans les doubles décompositions salines, a permis d'établir d'une façon approchée la relation qui existe, lorsque l'équilibre est

établi, entre les concentrations des corps en présence C, C′, C″, C‴ (en prenant pour définir la concentration : le nombre de mol. de chaque corps contenues dans l'unité de vol.), la temp. absolue T à laquelle on opère la réaction dans le calorimètre, et la chaleur L dégagée par la combinaison de n, n' mol. du 1er système, se transformant complètement en n'', n''' mol. du 2e système, conformément à l'équation :

$$(1) \qquad n\,AB + n'A_1B_1 \rightleftarrows n''AB_1 + n'''A_1B.$$

Cette relation (Van t'Hoff et Le Châtelier) est :

$$(2) \qquad \text{Log. nép.}\ \frac{C^{ni}C'^{n'i'}}{C''^{n''i''}C'''^{n'''i'''}} + 500\int\frac{LdT}{T^2} = \text{constante.}$$

i, i', i'', i''' étant les coefficients i de la loi des pressions osmotiques $\Pi V = iRT$, relative à chacun de ces corps.

L étant une fonction inconnue de la temp., l'expression sous le signe $\int$ ne peut être intégrée, mais comme en chimie analytique on n'a à considérer que des réactions s'effectuant à une temp. déterminée, il n'est pas nécessaire de connaître la forme de cette fonction pour discuter cette équation et en déduire les conditions les plus favorables aux opérations de l'analyse minérale. En supposant T constant (cas habituel, en analyse, des transformations isothermiques) et en supposant les coefficients i égaux entre eux, ce qui ne modifie pas les raisonnements que nous aurons à faire par la suite, l'équation (2) précédente se réduit à l'expression plus simple (loi de Guldberg et Waage) :

$$(3) \qquad \frac{C^n\,C'^{n'}}{C''^{n''}\,C'''^{n'''}} = K,$$

K étant une fonction de la temp., dont la valeur sera constante dans les différents cas que nous allons discuter.

b. **Influence de l'insolubilité ou de la volatilité de l'un des produits de la réaction sur le sens de la transformation dans les doubles décompositions salines.** — C'est cette influence qu'a si nettement indiquée Berthollet dans ses recherches sur la « Statique chimique » des doubles décompositions salines et qui a été traduite par des énoncés pouvant se résumer ainsi :

La décomposition d'un sel par un acide, une base ou un sel est d'autant plus complète que de l'échange des acides et des bases peut résulter un composé moins soluble ou plus volatil que les corps réagissant dans les circonstances de l'expérience.

C'est sur cet énoncé empirique qu'ont été fondées par Berzélius la

plupart des méthodes d'analyse : il est donc très intéressant de vérifier dans quelle mesure cet énoncé se trouve d'accord avec la loi générale de l'équilibre (H. Le Chatelier, *loc. cit.*, p. 319).

Admettons pour plus de simplicité que dans la réaction représentée par l'équation (1) les n soient égaux, ce qui ne change rien à la discussion, et supposons en outre que les deux sels du premier système soient mis en sol. à concentration égale (même nombre de mol. de chacun) ; alors $C = C'$, $C'' = C'''$ et l'équation (3) se réduit à :

$$\frac{C^2}{C''^2} = K, \text{ ou } \frac{C}{C''} = K', \tag{4}$$

ce qui veut dire que la proportion du 1er système transformée dans le 2^e est la même, quelle que soit la concentration initiale, tant que le mélange reste homogène, c'est-à-dire tous les corps restant à l'état dissous.

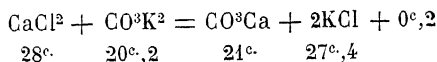
Supposons maintenant que l'un des corps du 2^e système, A_1B p. e., atteigne sa limite de solubilité et commence à se déposer ; à partir de ce moment, sa concentration C''' atteint et conserve sa valeur maxima S et l'équation (3) devient alors :

$$\frac{C.C}{C''S} = K, \text{ d'où } \frac{C}{C''} = \frac{KS}{C}$$

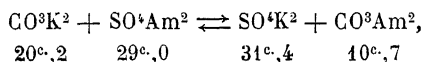
c'est-à-dire que si l'on continue à faire croître simultanément la concentration des corps du 1er système, le rapport $\frac{C}{C''}$, qui était constant jusqu'alors en vertu de la relation (4), va brusquement diminuer à partir du moment où le corps A_1B commence à se précipiter, puisque KS est constant et que C va en croissant. Cela veut dire que C'' augmentera proportionnellement plus vite que C, et par suite la précipitation du corps A_1B corrélative de la formation du corps AB_1 ira en croissant : elle pourra être *pratiquement complète*, si S est suffisamment petit et K pas trop grand.

C'est là l'explication des lois de Berthollet : *l'insolubilité ou la volatilité des corps n'est pas la raison d'être des réactions complètes dans les doubles décompositions salines, mais elle les rend pratiquement complètes toutes les fois que K a une valeur faible*. La valeur de K dépend de la chaleur de réaction L ; elle ne lui est pas proportionnelle [voir l'équation (3)], mais est d'autant plus grande que L est plus considérable. Comme la chaleur dégagée dans la neutralisation des bases fortes par la série des acides est sensiblement la même quelle que soit la base, l'action mutuelle des sels formés de bases fortes dégage extrê-

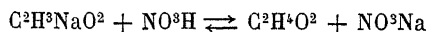
mement peu de chaleur, K est par suite très petit dans ce cas et l'insolubilité de l'un des corps résultants rend la réaction pratiquement complète. Tel est le cas p. e. de la réaction :

$$\underset{28^{c.}}{CaCl^2} + \underset{20^{c.},2}{CO^3K^2} = \underset{21^{c.}}{CO^3Ca} + \underset{27^{c.},4}{2KCl} + 0^c,2$$

Ce faible dégagement de chaleur est très général dans les doubles décompositions des sels à base forte et constitue la loi de *Thermoneutralité de Hess*. Mais si K est très grand, il peut arriver, lors même que S est très petit, que le produit KS soit grand, et le précipité peut ne pas se produire parce que la transformation du 1er système dans le 2e est alors très faible. C'est ce qui explique p. e. que CO^2 ne précipite pas les sels de Ca à acides forts, malgré l'insolubilité de CO^3Ca, et que, d'une façon générale, on constate de fréquentes exceptions aux lois de Berthollet dans l'action des acides et des bases sur les sels, actions dans lesquelles la thermoneutralité est beaucoup moins fréquente que dans les actions des sels sur les sels, formés de bases fortes.

c. **Rôle de la stabilité des sels sur le sens de la transformation**. — Il est à noter que les doubles décompositions salines n'ont pas lieu forcément dans le sens du dégagement de chaleur maximum parce qu'il s'agit ici de réactions d'équilibre où le principe du travail maximum est inapplicable. En revanche, on peut constater que c'est généralement *le sel le plus stable en présence de l'eau*, le moins hydrolysé, qui tend à se produire ; c'est le cas p. e. de l'action de CO^3K^2 sur SO^4Am^2 :

$$\underset{20^{c.},2}{CO^3K^2} + \underset{29^{c.},0}{SO^4Am^2} \rightleftarrows \underset{31^{c.},4}{SO^4K^2} + \underset{10^{c.},7}{CO^3Am^2},$$

réaction qui est à peu près totale à la temp. ordinaire, car le mélange équimoléculaire absorbe — $6^c,36$ chiffre peu différent de celui de — $7^c,1$ qui correspondrait à la transformation complète : c'est la stabilité prépondérante de SO^4K^2, dénotée par sa haute chaleur de formation et sa chaleur de dilution nulle, qui entraîne le sens de la réaction.

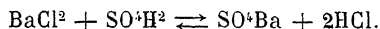
De même les acides forts déplacent les faibles de leurs combinaisons avec les bases parce qu'ils forment avec celles-ci des sels moins hydrolysés, et réciproquement pour les déplacements mutuels des bases vis-à-vis d'un même acide ; la réaction entre l'acétate de soude et l'a. nitrique :

$$C^2H^3NaO^2 + NO^3H \rightleftarrows C^2H^4O^2 + NO^3Na$$

dégage en effet + $0^c,45$, chiffre rigoureusement égal à la différence des chaleurs de neutralisation de la soude par l'a. nitrique et l'a. acé-

tique : le déplacement de l'a. acétique de l'acétate de soude par l'a. nitrique est donc pratiquement complet.

d. **Influence de l'excès de réactif.** — Cette influence qui joue un rôle capital pour la précipitation complète n'a commencé à être soupçonnée qu'il y a une cinquantaine d'années. Il semble que jusque-là les analystes s'attachaient surtout à faire réagir les corps en qtés strictement équivalentes, dans la pensée que les pr. obtenus étaient ainsi plus purs (cf. Rivot). Le chimiste hollandais Mulder paraît avoir constaté le premier, en 1857, la nécessité d'employer un excès de réactif pour produire une précipitation complète. En mélangeant à équivalents égaux $NaCl + NO^3Ag$, il a vérifié que le liq. surnageant le pr. de AgCl tient en sol. environ 0,5 mgr. d'Ag à l'état de chlorure pour 200 cmc., en sorte que le liq. précipite encore par addition soit de NaCl, soit de NO^3Ag. Depuis, on a constaté la nécessité d'employer un excès plus ou moins grand de réactif pour aboutir au pr. complet : cette influence de l'excès de réactif découle directement de la loi générale d'équilibre.

Soit p. e. à précipiter SO^4H^2 en sol. aqueuse par $BaCl^2$; il se produit la réaction d'équilibre :

$$BaCl^2 + SO^4H^2 \rightleftarrows SO^4Ba + 2HCl.$$

SO^4Ba est très peu sol., mais sa solubilité, qui est de $\frac{1}{400.000}$ dans l'eau pure, n'est pas à négliger dans les analyses précises. Si donc nous mettons dans la sol. sulfurique juste la qté de $BaCl^2$ indiquée par l'équation, il restera en solution un peu de $BaCl^2$ et d'SO^4H^2 qui, par suite, échappera à l'analyse, conformément à l'équation de Guldberg et Waage :

$$\frac{C_{BaCl^2} \times C'_{SO^4H^2}}{C''_{SO^4Ba} \times C'''^2_{HCl}} = K$$

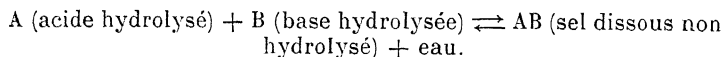
Ajoutons maintenant un excès de $BaCl^2$. Pour que l'équilibre subsiste, comme K est constant et que C_{BaCl^2} a augmenté, il faut que $C'_{SO^4H^2}$ diminue (ou, ce qui revient au même, que C'''^2_{HCl} augmente) car C''_{SO^4Ba} ne peut changer, la sol. étant déjà saturée de SO^4Ba. Or, pour que $C'_{SO^4H^2}$ diminue, il faut nécessairement qu'une nouvelle qté de SO^4Ba précipite : *l'excès de réactif* rend donc la précipitation plus complète.

Réciproquement, pour précipiter tout le Ba contenu dans une sol. de chlorure, il faudra ajouter un petit excès d'SO^4H^2.

A l'influence de l'excès de réactif, due à la modification que cet excès apporte dans l'équilibre du système, vient d'ailleurs s'ajouter un autre effet de même sens dû à une autre cause. C'est un fait depuis longtemps

connu qu'un sel devient moins sol. dans l'eau quand on y ajoute une certaine proportion de l'acide ou de la base du sel. L'excès de réactif introduisant dans la liq. un excès de l'acide ou de la base contenus dans le pr. a donc en général pour effet de diminuer la solubilité de celui-ci : ce phénomène est encore une conséquence de la loi générale de l'équilibre dans les doubles décompositions salines.

Considérons en effet un sel en solution saturée au contact du sel solide en excès ; le sel dissous est plus ou moins hydrolysé, et l'on a en équilibre au contact du corps solide le sel dissous non hydrolysé, avec l'acide et la base libres de la partie dissociée. Ces trois corps dissous sont en équilibre réciproque conformément à l'équation :

$$\text{A (acide hydrolysé)} + \text{B (base hydrolysée)} \rightleftarrows \text{AB (sel dissous non hydrolysé)} + \text{eau.}$$

Appliquons à ce système la loi générale d'équilibre, en supposant les $n = 1$, les i égaux, et la concentration de AB assez faible pour que celle de l'eau puisse être considérée comme constante ; on aura :

$$\frac{C_A \times C_B}{C_{AB}} = K.$$

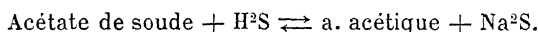
Si nous introduisons dans la sol. un peu d'acide A ou de base B, soit libres, soit sous forme de sel partiellement hydrolysé, l'état du système va se modifier; supposons qu'on ajoute de l'acide : on augmente ainsi C_A. Pour que l'équilibre subsiste, c'est-à-dire pour que l'expression reste constante, il faut que C_B diminue ou que C_{AB} augmente. C_{AB} ne peut croître puisque le maximum de concentration du sel dissous est déjà atteint ; il faut donc que C_B diminue, ce qui ne peut être obtenu que par la combinaison d'un certain nombre de mol. de B avec les mol. de A introduites, qui devront nécessairement se précipiter de la solution.

On voit d'ailleurs que cette diminution de solubilité sera d'autant plus sensible pour un faible excès de réactif que le produit C_A C_B sera plus petit, c'est-à-dire pour les sels très peu hydrolysés s'ils sont très solubles (chlorures, nitrates et sulfates de bases fortes) ou pour les sels très peu solubles. C'est en effet dans ces cas seulement qu'un léger excès d'acide produit un pr. dans les sol. saturées ($BaCl^2$ et NaCl précipités par HCl ; PbI^2 pr. par KI, etc.).

Il est très important de ne pas perdre de vue cet effet dans les recherches qualitatives où p. e. en versant HCl dans un chlorure alcalin ou alcalino-terreux, on peut croire à la présence de Ag ou Pb à cause du pr. blanc qui se produit si la sol. est concentrée.

e. **Remplacement d'un acide fort libre par un acide faible.** — C'est une opération que l'on a constamment à faire en analyse minérale pour produire la précipitation de corps qui serait impossible en présence d'un acide fort libre, comme HCl, et qui peut au contraire être très complète en présence d'un acide moyen ou faible, l'a. acétique p. e. (précipitation de sulfures ou de chromates solubles dans les acides forts comme ZnS, CrO^4Pb, etc., qui sont au contraire insol. dans l'a. acétique). La substitution de l'a. acétique libre à l'acide fort libre, s'opère d'une façon très simple d'après ce que l'on a vu précédemment (9 *c*) : il suffit d'ajouter un excès d'acétate de soude à la liqueur acide (HCl p. e.) déjà neutralisée *presque* complètement par un alcali ; le peu d'HCl qui restait libre se combine avec la soude de l'acétate et met l'a. acétique en liberté.

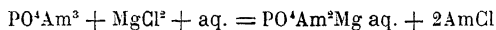
f. **Atténuation d'un acide faible par le sel alcalin de cet acide.** — Cette opération, d'un emploi moins général que la précédente, trouve son application dans la précipitation du nickel ou du cobalt par H^2S. En liq. acétique, la précipitation est incomplète ou nulle : vient-on à ajouter un grand excès d'acétate de soude, la précipitation devient complète, surtout à chaud. Cette atténuation apparente de la force de l'a. acétique est la conséquence de l'équilibre chimique :

$$\text{Acétate de soude} + H^2S \rightleftarrows \text{a. acétique} + Na^2S.$$

Bien que l'a. acétique dégage beaucoup plus de chaleur que H^2S en se combinant avec NaOH ($13^c,3 - 3^c,85 = 9^c,45$), il se produit une certaine proportion de Na^2S (facile à déceler par le nitroprussiate de soude, ajouté dans l'acétate de soude additionné de H^2S, et qui se colore en bleu violacé par suite de la formation de Na^2S) même si la concentration de l'a. acétique est assez forte : cette proportion de Na^2S suffit à produire du NiS en qté appréciable, et comme ce sulfure une fois précipité devient insol. même dans les acides forts, il en résulte que de proche en proche tout le nickel est pr. à l'état de sulfure, même en liq. assez acétique (G. Chesneau, *C. R.*, **138**, 968 ; 1904).

Observation sur la vitesse des doubles décompositions salines. — L'équilibre dans les doubles décompositions salines est atteint en général très rapidement à la temp. ordinaire dans toutes les réactions où il y a simple échange des radicaux acides et basiques : tel est le cas de la neutralisation des acides par les bases sol. donnant des sels sol. (KOH + HCl p. e.), et des pr. formés par les doubles décompositions salines : $BaCl^2 + SO^4H^2$; NO^3Ag + HCl, etc. dans lesquelles la précipitation est complète en quelques instants. Si, dans ces cas-là, on laisse digérer le pr. dans l'eau-mère, c'est moins pour compléter la précipitation que pour accroître la grosseur des grains, en vue de faciliter le lavage. Dans certains cas cependant, la précipitation peut être retardée par la formation de sol

sursaturées (précipitation de SO^4H^2 par $BaCl^2$ en liq. très étendue) ou de sol. colloïdales (sulfures métalliques FeS, Sb^2S^3, etc., ne précipitant en sol. très diluée qu'au bout d'un temps assez long).

Toutes les fois que la double décomposition saline n'est pas un simple échange de radicaux et qu'il y a formation intermédiaire de groupes complexes, acides ou basiques, la vitesse est alors beaucoup plus lente, p. e. :

$$PO^4Am^3 + MgCl^2 + aq. = PO^4Am^2Mg\ aq. + 2AmCl$$

où c'est la base ammoniaco-magnésienne qui se substitue à Am^3 ;

$$PtCl^4 + 2KCl = PtCl^6K^2$$

où c'est le complexe acide $PtCl^6$ qui se substitue à Cl^2.

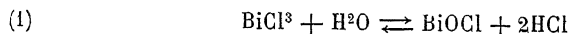
Il en est de même des décompositions hydrolytiques. L'hydrolyse d'un sel, comme le borate de soude, en acide et base solubles, atteint immédiatement sa limite ; mais si les éléments de l'eau interviennent pour donner un sel basique insoluble, l'équilibre peut être beaucoup plus lent à obtenir. Il est encore rapide dans les hydrolyses de $SbCl^3$ ou $BiCl^3$; mais il est extrêmement lent pour d'autres sels, donnant des sels basiques insolubles : sulfates de Ti, d'Sn, etc. ; acétate de Fe^2O^3 à froid, etc..

Ces inégales vitesses de réaction peuvent être mises à profit comme nous allons voir dans certaines précipitations par hydrolyse.

10. Méthodes de précipitation par hydrolyse.

Rôle de la dilution et de la température dans ces méthodes. — Un certain nombre de sels sont décomposés par l'eau avec formation de précipités insolubles : tels sont $BiCl^3$, $SbCl^3$, le sulfate mercurique, les acétates ferrique, d'alumine, etc.

Ces phénomènes étant réversibles, la précipitation, d'une façon générale, n'est que partielle, mais on peut dans certains cas la rendre pratiquement totale, en se basant sur les lois d'équilibre. D'abord, par la *dilution*, on rend toujours la précipitation plus complète ; si l'on considère p. e. la précipitation de BiOCl :

$$BiCl^3 + H^2O \rightleftarrows BiOCl + 2HCl \qquad (1)$$

l'équilibre est régi par l'équation (aux coefficients i près) :

$$C_{BiCl^3} \times C_{H^2O} = k\, C^2_{HCl}, \qquad (2)$$

k étant une constante.

La concentration d'HCl est limitée à celle que peut donner la transformation totale de $BiCl^3$ en BiOCl ; le second membre de l'équation (2) a donc une valeur finie. Par conséquent, si l'on fait croître indéfiniment la concentration de l'eau par rapport à celle de $BiCl^3$, on rendra C_{BiCl^3} aussi petit que l'on voudra, et par suite la transformation pourra être pratiquement totale, si k est lui-même assez petit et permet d'atteindre avec les vases usuels une dilution pour laquelle le résidu de $BiCl^3$ non précipité est négligeable. C'est en effet ce qui arrive pour le bismuth qu'on peut précipiter à l'état de BiOCl avec 1 à 2 litres d'eau. Pour

$SbCl^3$, *k* est plus grand, et la précipitation quantitative n'est pas pratiquement réalisable.

Le plus souvent, l'obstacle le plus difficile à surmonter est la lenteur de la réaction. On peut tourner cette difficulté par l'élévation de température, toutes les fois que l'hydrolyse a lieu avec *absorption* de chaleur : dans ce cas, en effet, la réaction est favorisée par une élévation de temp. (conformément au principe général d'opposition de la réaction à l'action) et peut devenir très rapide. C'est le cas de l'acétate ferrique qui à froid exigerait plusieurs semaines pour précipiter entièrement son fer à l'état d'acétate basique, et qui le précipite entièrement en quelques minutes à l'ébullition.

D'autres acétates formés de bases plus fortes que Fe^2O^3 : ZnO, MnO, CuO, etc., ne sont en revanche guère plus vite hydrolysés à chaud qu'à froid, et par une ébullition de quelques minutes de ces différents acétates, on arrive à précipiter entièrement Fe^2O^3 avant que les autres acétates aient commencé à se décomposer : c'est le principe de la méthode des « acétates » d'un usage constant dans l'analyse des minerais de fer et de manganèse.

Pour $BiCl^3$ et $SbCl^3$ dont l'hydrolyse *dégage* de la chaleur, c'est au contraire *à froid* qu'on doit opérer, en vertu du même principe. Par contre, celle des sulfates stannique et titanique qui en absorbe, et est extrêmement lente à froid, peut être réalisée en quelques heures à chaud, et fournir ainsi des méthodes pratiques de dosage ou de séparation.

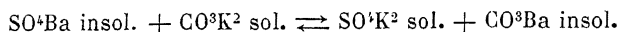
11. Méthodes par dissolution.

On est fréquemment obligé de résoudre en analyse le problème inverse du précédent, savoir : mettre en sol. un composé insol. mélangé à d'autres corps insol. Ce problème se présente d'une façon particulièrement simple dans le cas de minerais métalliques à gangue quartzeuse, où il suffit d'attaquer le minerai par un acide approprié laissant la gangue intacte, et nous verrons quels sont les acides à employer dans chaque cas particulier. Mais il est plus difficile à résoudre dans le cas où l'on a un mélange de corps à peu près également insol. dans les acides, tels que le quartz et SO^4Ba ou SO^4Pb. Les méthodes à employer pour résoudre ce problème dérivent encore des lois de l'équilibre dans les doubles décompositions salines. On peut, dans ce cas, ou bien transformer l'un des corps insol. en un autre corps insol. facilement attaqué par les acides (méthodes d'attaque aux carbonates alcalins de Dulong) ; ou bien traiter les corps insol. par un réactif donnant avec l'un d'eux seulement une double décomposition de laquelle résultent uniquement des corps solubles.

a. **Méthode de Dulong par voie humide ou par voie sèche.** — Cette méthode, très générale, consiste à transformer au moyen d'un carbonate alcalin l'acide d'un sel insol. en sel alcalin sol., en même temps

que la base du sel passe à l'état de carbonate insol. dans l'eau, mais facilement sol. dans HCl ou NO^3H; d'où résulte un moyen de dosage facile après cette transformation, car l'acide et la base à doser sont engagés chacun dans des composés d'état physique différent, que l'on sépare aisément par filtration.

Considérons p. e. comme sel insol. SO^4Ba et traitons-le par une sol. de CO^3K^2. L'expérience montre qu'en traitant 1 mol. du premier sel par 1 mol. du second, on n'aura qu'une transformation partielle dans la réaction d'équilibre :

$$SO^4Ba \text{ insol.} + CO^3K^2 \text{ sol.} \rightleftarrows SO^4K^2 \text{ sol.} + CO^3Ba \text{ insol.}$$

Cet équilibre, étudié en 1867 par Guldberg et Waage, a été le point de départ de la loi générale d'équilibre dans les doubles décompositions salines ; il est régi par l'équation :

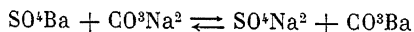
$$\frac{C^{i}_{CO^3K^2}}{C^{i''}_{SO^4K^2}} = k$$

les concentrations des corps insolubles figurant dans la constante k (9 a). La valeur de cette constante $= 4$ pour un mélange équimoléculaire, à la temp. ordinaire ; cela veut dire que le $\frac{1}{5}$ seulement environ de SO^4Ba est transformé en CO^3Ba. Si l'on augmente le nombre des mol. de CO^3K^2, le rapport précédent devant rester constant, la proportion de SO^4K^2 formé, et par suite de SO^4Ba transformé, augmente.

La transformation serait théoriquement complète en faisant agir 5 mol. environ de CO^3K^2 sur 1 mol. de SO^4Ba. En pratique, on double la qté de carbonate alcalin et l'on chauffe à l'ébullition pour accélérer la transformation; elle est d'ailleurs assez longue à cause de la très grande insolubilité de SO^4Ba, et l'on doit chauffer plusieurs heures le SO^4Ba avec la sol. concentrée de carbonate alcalin. On emploie CO^3Na^2 de préférence à CO^3K^2, parce que le SO^4Na^2 formé est plus sol. que le SO^4K^2.

Si l'on a du quartz mélangé à SO^4Ba, comme le quartz n'est pas attaqué par CO^3Na^2 bouillant, il suffira de filtrer le résidu, et, après lavage, de traiter le mélange par HCl étendu pour dissoudre complètement CO^3Ba en laissant le quartz inattaqué.

La même transformation d'un sel insol. en carbonate insol. avec transformation corrélative de l'acide du sel en sel sol. de Na peut s'effectuer aussi par V. S. en chauffant jusqu'à fusion au rouge vif le mélange de sel insol. avec CO^3Na en excès. La même réaction :

$$SO^4Ba + CO^3Na^2 \rightleftarrows SO^4Na^2 + CO^3Ba$$

se produira, et en reprenant par l'eau on aura un résidu insol. de CO^3Ba, avec SO^4Na^2 et CO^3Na^2 en solution.

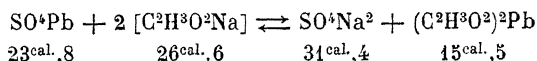
L'explication est la même que dans la réaction par V. H., sauf qu'au

lieu d'une sol. aqueuse de deux sels, on a un mélange homogène des deux sels fondus CO^3Na^2 et SO^4Na^2.

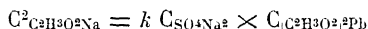
Mais dans la méthode par V. S. intervient un autre facteur, celui de la stabilité du carbonate métallique à la temp. de fusion du CO^3Na^2. Comme à cette temp. tous les carbonates métalliques sont facilement décomposés par la chaleur à partir du calcium, c'est généralement un oxyde qui se produira, avec un dégagement de CO^2, au lieu d'un résidu de carbonate ; de plus, si cet oxyde a la fonction acide (p. e. Al^2O^3), il se produira un aluminate de soude soluble, en sorte qu'il n'y aura pas là séparation de l'acide et de la base du sel par simple dissolution dans l'eau. C'est le cas, très fréquent en analyse minérale, où l'on est amené à attaquer par fusion avec CO^3Na^2 au rouge les silicates insol. dans les acides comme les feldspaths (silicates doubles d'Al^2O^3 et d'alcalis) : la silice passe à l'état de silicate de soude sol. dans l'eau, de même que l'alumine, mais bien que, en reprenant la masse par l'eau, on retombe sur un autre mélange homogène liquide, le problème est très simplifié ; car il suffit alors de faire la double décomposition avec un acide, HCl p. e., pour précipiter la silice insol., tandis que Al^2O^3 reste en sol. HCl.

b. **Redissolution d'un corps insoluble par un réactif approprié.** — Conformément à ce qui a été dit plus haut (9 *c*), un sel insol. dans l'eau, formé par un acide faible, peut généralement être dissous par un acide plus fort, lorsque ce dernier donne un sel sol. avec la base du sel (phosphate de chaux dissous par HCl p. e.). Mais, dans certains cas, on peut réussir à mettre un sel insol. en solution au moyen d'un sel neutre soluble, ce qui est un avantage quand il est nécessaire d'opérer en liq. neutre. C'est ainsi que l'on peut dissoudre SO^4Pb, qui est insol. dans l'eau et les acides forts étendus, en employant une sol. d'un sel alcalin à acide faible, comme l'acétate de soude ou d'ammoniaque ; ce cas se présente dans l'analyse de la galène où l'on obtien un résidu de quartz et de SO^4Pb insol. dans les acides dilués : on peut, au moyen d'un acétate alcalin, dissoudre le SO^4Pb et laisser le quartz seul insoluble.

Cette action, en désaccord avec les lois de Berthollet, est une conséquence directe de la loi d'équilibre dans les doubles décompositions salines. La réaction :

$$\underset{23^{cal.},8}{SO^4Pb} + \underset{26^{cal.},6}{2\,[C^2H^3O^2Na]} \rightleftarrows \underset{31^{cal.},4}{SO^4Na^2} + \underset{15^{cal.},5}{(C^2H^3O^2)^2Pb}$$

est en effet une réaction d'équilibre limitée par la réaction inverse. Bien que la transformation des corps du premier système dans le second absorbe de la chaleur ($-\,3^{cal.},5$), la proportion du premier système transformée est appréciable, avec un mélange équimoléculaire, à cause de la stabilité prépondérante de SO^4Na^2 (chaleur de formation $= 31^{cal.},4$). Il suffit donc de faire croître fortement la concentration de l'acétate de soude pour que les concentrations de l'acétate de plomb et

du sulfate de soude régies par l'équation :

$$C^2_{C^2H^3O^2Na} = k\, C_{SO^4Na^2} \times C_{(C^2H^3O^2)^2Pb}$$

atteignent une valeur telle que tout le sulfate de plomb soit dissous. 10 gr. d'acétate de soude suffisent pour dissoudre 1 gr. de SO^4Pb. La chaleur favorise la transformation parce que le signe thermique de la réaction est négatif.

C'est pour le même motif qu'en dehors même de l'action des acides sur les précipités au contact desquels ils se forment (action assez facile à prévoir d'après les tableaux calorimétriques) il faut n'admettre qu'avec discernement la présence de sels même neutres dans les liq. où l'on veut produire des pr. déterminés. Chaque méthode d'analyse utilisant un pr. insol. doit être précédée d'une étude minutieuse de l'action sur ce pr. de tous les réactifs pouvant se trouver présents dans la liq. au cours de l'analyse, faute de quoi le pr. peut être incomplet ou nul [voir p. e. le dosage de P dans les fers (223 *a*), de S dans les cuivres (276 *a*), etc.].

12. Méthodes basées sur la formation de complexes.

La plupart des métaux peuvent former des combinaisons complexes avec l'ammoniaque, les cyanures, les composés organiques oxygénés, dans lesquelles leurs propriétés peuvent être masquées à leurs réactifs habituels, parce qu'ils n'y entrent pas à l'état de *radicaux métalliques* échangeables par double décomposition comme dans leurs sels proprement dits, mais sont contenus dans ces composés sous forme d'un *radical complexe* à plusieurs éléments. Les métalloïdes ont aussi la même propriété, et les complexes les plus anciennement connus sont les acides oxygénés du chlore qui, dans ces composés, a perdu sa propriété, fondamentale dans les chlorures, de faire la double décomposition avec le radical acide du nitrate d'argent.

L'étude de ces complexes est nécessaire en chimie analytique, parce qu'il arrive fréquemment qu'ils rendent des précipitations incomplètes ou nulles, et inversement on peut se servir de leurs propriétés pour effectuer des séparations importantes.

Nous allons passer en revue les principaux complexes se rencontrant en analyse minérale, et qui font la transition entre le domaine des réactions d'équilibre et celui des réactions irréversibles, plusieurs d'entre eux, une fois formés, ne pouvant plus donner lieu à la réaction inverse.

L'ammoniaque redissout facilement un assez grand nombre d'hydrates métalliques (Mg, Zn, Cu, Ag) en donnant des complexes basiques formant avec les acides des sels souvent très stables, et dont les alcalis ne précipitent plus, ou

ne précipitent qu'incomplètement le métal à l'état d'hydrate. Certains hydrates insol., ceux de Fe^2O^3 et Al^2O^3 p. e., ne donnent pas de semblables complexes ; cette différence dans l'action de l'amm. sur les hydrates métalliques est utilisée pour de nombreuses séparations (Zn et Fe, Cu et Fe, etc.). En général, une ébullition prolongée détruit ces complexes, mais quelques-uns (Ni, Cu, Ag) sont stables à cette temp. ; H^2S ou Am^2S détruisent facilement ces complexes lorsqu'ils contiennent un métal à sulfure insol. dans l'eau.

Le *cyanogène* et les *cyanures alcalins* forment avec quelques métaux des complexes remarquables par leur stabilité : tels sont les ferro- et ferricyanures dans lesquels les propriétés du fer sont complètement masquées même à Am^2S qui n'en précipite plus le fer à l'état de FeS. Les cyanures alcalins donnent également avec d'autres métaux que le fer des sels doubles qui sont de véritables complexes, notamment avec Co, Ag et Cu : le complexe cyanuré du cuivre ne précipite pas par H^2S. Des méthodes de séparation de Ni et Co, du Cu et de plusieurs métaux, sont basés sur cette formation de complexes cyanurés solubles, particulièrement stables.

Enfin, un cas très fréquent à considérer en analyse est celui des complexes solubles formés par les métaux et les composés organiques oxygénés. La plupart de ceux-ci qu'ils soient acides, basiques ou neutres, du moment qu'il renferment le groupe alcoolique OH sont susceptibles de se combiner avec les hydrates métalliques, le métal prenant la place de l'hydrogène dans le composé organique, et l'hydrogène du groupe OH organique formant de l'eau avec l'OH de l'hydrate métallique. Le métal ainsi engagé dans un complexe organique perd toutes ses réactions analytiques ordinaires, sauf pour quelques-uns la faculté d'être précipités par Am^2S (p. e. le fer). C'est ainsi que les acides tartrique et citrique à fonction mixte acide-alcool, la glycérine, le glucose donnent lieu à de semblables complexes; en revanche les acides organiques à fonction simple (a. acétique et oxalique p. e.) n'en forment pas. La production de ces complexes explique que la précipitation de Fe^2O^3 par les alcalis soit empêchée par l'a. tartrique et le glucose, que celle des métaux terreux, alcalino-terreux et de la famille du fer par le phosphate d'ammoniaque n'ait pas lieu en présence de l'a. citrique, sauf pour le magnésium, etc.

Tantôt on doit éviter avec soin la présence de ces matières organiques pour la précipitation des métaux (se rappeler notamment que les acides concentrés transforment, surtout à chaud, le papier des filtres en glucose pouvant empêcher ultérieurement des précipitations dans les filtrats) ; tantôt, au contraire, on se sert de ces corps organiques pour empêcher la précipitation de métaux déterminés : p. e. on ajoute de l'a. tartrique aux sol. acides d'Sb pour permettre leur dilution sans production d'SbOCl, du citrate d'amm. aux sol. de phosphates naturels de chaux pour en précipiter PO^4 Am Mg seul par la mixture magnésienne, etc. Ces composés organo-métalliques étant très stables, on ne peut les détruire, lorsqu'ils sont formés et gênent la suite des opérations, que par dessiccation et grillage au rouge, ou par l'emploi de réactifs oxydants énergiques.

13. Méthodes d'analyse fondées sur les réactions irréversibles.

a. **Principe du travail maximum.** — Outre les précipitations irréversibles par oxydation ou réduction, l'analyse minérale fait encore un emploi fréquent des réactions irréversibles soit pour l'élimination de certains éléments contenus dans des systèmes homogènes ou hétérogènes (grillages à temp. élevée pour chasser le soufre des sulfures à l'état de SO^2, pour séparer le plomb de l'argent et de l'or par coupellation, etc.), soit pour la transformation d'un composé en un autre plus facilement dosable (traitement des sulfures par KOH et Cl, ou par NO^3K

au rouge, pour transformer S en SO^4H^2 ou sulfates dosables par $BaCl^2$), soit enfin pour amener des pr. de composition variable à l'état de composés parfaitement définis (calcination au rouge de sulfures plus ou moins oxydés avec un excès de S pour obtenir des sulfures de composition bien déterminée, calcination d'oxydes plus ou moins hydratés pour obtenir des oxydes anhydres cristallisés, etc.).

Ces réactions sont toutes basées sur le principe du travail maximum, dont l'expression, déduite des principes de la thermodynamique, est :

$$Q = T\,(S_A - S_B) + TP$$

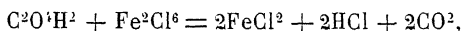
Q représentant la chaleur de réaction mesurée au calorimètre, T la temp. absolue à laquelle on effectue la réaction, $S_A - S_B$ la variation de l'entropie quand on passe de l'état initial à l'état final (dont le signe peut être positif ou négatif), et P une qté toujours positive. Dans toutes les réactions énergiques, TP ou *chaleur non compensée* (c'est-à-dire la fraction de la chaleur de réaction qui est seule transformable en travail mécanique) est très supérieure en valeur absolue à $T(S_A - S_B)$ ou *chaleur compensée*, en sorte que le signe thermique de la réaction est positif. Toutes les réactions complètes irréversibles énumérées ci-dessus sont fortement exothermiques ; celle qui l'est le moins (transformation des hydrates en oxydes cristallisés) l'est encore assez ($+ 2^{cal.},1$ avec Fe^2O^3) pour qu'au moment de la transformation, vers 400°, l'oxyde devienne incandescent, d'où le nom d'oxyde cuit.

b. **Vitesse des réactions irréversibles.** — Le point important à considérer dans ces réactions, au point de vue analytique, est la *vitesse de réaction*. Il est en effet nécessaire de poursuivre celle-ci jusqu'à ce qu'elle soit complète pour les transformations que l'on a en vue, et elles sont parfois assez lentes à se produire. On a un criterium facile de la fin de la réaction quand on peut peser le corps que l'on transforme : il suffit alors de faire agir les réactifs (oxygène de l'air dans les grillages, hydrogène dans les réductions, etc.) jusqu'à ce que deux pesées consécutives suffisamment espacées donnent le même poids.

On ne peut pas faire une vérification semblable dans les systèmes liquides donnant lieu à un pr. (p. e. précipitation de MnO^2 par $NH^3 + Br$) ou dans ceux qui restent homogènes (oxydations ou réductions de corps en sol. par des réactifs liquides : MnO^4K, SO^4Fe, etc.) et dans ces différents cas, le terme de la réaction peut être difficile à vérifier.

D'une façon générale, si l'on considère un système homogène liquide dans lequel se produit une réaction complète irréversible, sans chan-

gement d'état, p. e. réduction de Fe^2Cl^6 par l'a. oxalique :

$$C^2O^4H^2 + Fe^2Cl^6 = 2FeCl^2 + 2HCl + 2CO^2,$$

si l'on appelle p la qté initiale des corps mis en réaction, y la qté détruite au bout du temps t, on constate que la vitesse de la réaction, représentée par $\frac{dy}{dt}$, est proportionnelle à la masse active restant intacte à chaque instant, en sorte que l'on a, en appelant k une constante positive, qui est fonction de la température :

$$\frac{dy}{dt} = k\,(p - y)$$

d'où, en intégrant et supposant que la température reste invariable, il vient :

$$\text{Log}\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -kt.$$

Si l'on porte y en ordonnée et t en abscisse (fig. 4), cette équation représente une courbe partant de l'origine, tangentiellement à une droite de coefficient angulaire $= kp$, et ayant pour asymptote la droite AB ayant pour équation $y = p$. La différentielle seconde $\frac{d^2y}{dt^2} = -k$ étant négative, la courbe tourne sa concavité vers l'axe des t et a l'allure ci-contre.

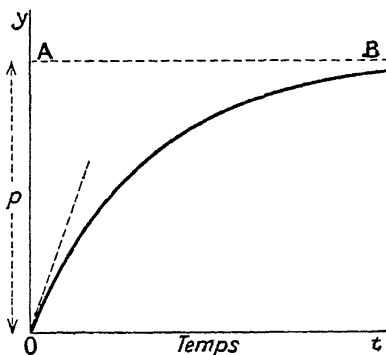



Fig. 4.

On voit, d'après la forme de cette courbe, que la vitesse de la réaction décroît rapidement à partir d'un certain moment, ce qui explique que la fin de la réaction, exigeant théoriquement un temps infini pour être complète, puisse être difficile à apprécier : on verra d'importantes applications de cette loi des vitesses de réaction en système homogène aux méthodes volumétriques.

Le coefficient k paraît être de la forme me^θ, θ étant la température, et m un coefficient constant dépendant du genre de réaction considéré : il en résulte que en général, la vitesse croît énormément avec la température, et, par chauffage, on peut accélérer dans beaucoup de cas la vitesse de réaction. Mais on est forcément limité au point d'ébullition du liquide, tandis que dans les réactions par V. S. on peut les accélérer encore plus par des chauffages à temp. très élevées.

PRÉCIPITATION DES MÉTAUX PAR ÉLECTROLYSE

14. Loi de Faraday.

Tous les acides, bases et sels métalliques en sol. aqueuse ou fondus sont conducteurs de l'électricité, et susceptibles d'être *électrolysés* par un courant électrique, c'est-à-dire que si l'on y plonge deux lames de platine en connexion avec les pôles d'une source électrique en activité donnant un courant continu suffisamment puissant, le liquide ou *électrolyte* est dissocié en *hydrogène* ou en *métal* se déposant au *pôle négatif* ou *cathode*, et en *radical acide* (SO^4, NO^3, Cl, etc.) se dégageant au *pôle positif* ou *anode* (fig. 5).

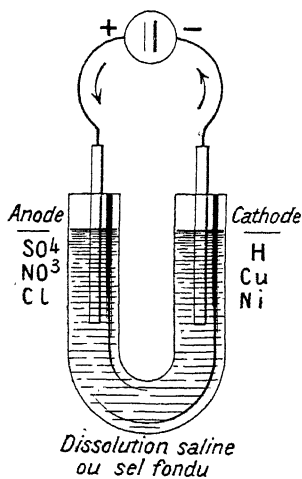



Fig. 5.

Les éléments ou groupements ainsi séparés par le courant électrique s'appellent les *ions* (*cathions* mis en liberté à la cathode, *anions* se dégageant à l'anode). Dans beaucoup de cas, les groupements constituant les ions ne sont pas stables dans les conditions où l'on opère, ou ne peuvent exister à l'état de liberté. Ainsi lorsqu'on électrolyse KOH en sol. aqueuse, K ne se dépose pas à la cathode, parce que K décompose l'eau et donne : $K + H^2O = KOH + H$; il ne se produit pas à l'anode d'oxhydrile OH qu'on ne connaît pas à l'état libre, mais bien de l'oxygène : $OH + OH$ donnant $O + H,OH$. De même dans l'électrolyse de SO^4Cu, on obtient bien du cuivre à la cathode, mais, à l'anode, SO^4 qui n'existe pas à l'état de liberté donne : $SO^4 + H^2O = SO^4H^2 + O$.

Enfin, dans certains cas, il se produit des actions secondaires des ions mis en liberté sur l'électrolyte lui-même : formation de PbO^2 à l'anode, sans dégagement d'oxygène, dans l'électrolyse des sels de plomb en sol. nitrique; — peroxydation des sels ferreux dans l'électrolyse de ces sels, par l'oxygène ou le chlore qui devrait se dégager à l'anode ; — formation d'acide permanganique dans l'électrolyse des sels manganeux, d'ammoniaque autour de la cathode dans l'électrolyse des nitrates, etc...

Les décompositions électrolytiques ont lieu conformément à la *loi de Faraday :*

Des masses égales d'électricité passant à travers des électrolytes différents, déplacent des quantités des différents ions proportionnelles à leurs équivalents chimiques.

L'équivalent électro-chimique d'un élément est le quotient de son poids atomique par sa valence chimique dans l'électrolyte considéré : ainsi en plaçant sur le même circuit $CuCl^2$ et Cu^2Cl^2, il se dépose deux fois plus de cuivre avec Cu^2Cl^2 qu'avec $CuCl^2$.

L'électrolyse offre ainsi un moyen très commode de séparer le métal sous la forme même d'élément isolé qu'on n'a plus qu'à peser ; mais cet avantage serait illusoire s'il fallait filtrer le précipité métallique du liq. dans lequel il s'est déposé, car les manipulations inévitables en pareil cas auraient pour effet d'oxyder plus ou moins le métal et de fausser les résultats de la pesée. La condition nécessaire pour appliquer l'électrolyse à l'analyse chimique est de pouvoir précipiter le métal sous forme d'un dépôt dense et homogène, adhérant bien à l'électrode, de telle sorte que la séparation d'avec le liq. s'effectue d'elle-même en même temps que la précipitation : on n'a plus alors qu'à laver rapidement le dépôt à l'eau, puis à l'alcool, à sécher en quelques minutes à l'étuve, et la pesée peut être faite avant que le métal n'ait subi d'altération appréciable.

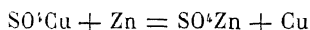
On réalise ces conditions par le choix judicieux du composé dans lequel on fait passer le métal pour le soumettre à l'électrolyse, et en réglant l'*intensité* et la *force électromotrice* du courant de façon que le dépôt se produise avec la vitesse convenable.

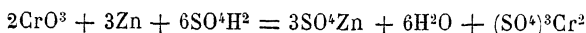
a. **Force électromotrice minima nécessaire pour l'électrolyse d'un composé déterminé.** — L'expérience montre que l'on ne peut pas décomposer un électrolyte quelconque avec un courant d'une force électromotrice quelconque. La séparation des ions aux électrodes ne commence que lorsque le courant électrique atteint dans le circuit une force électromotrice au moins égale à celle que développe la combinaison des ions, ou *tension de polarisation des ions* de l'électrolyte, — de même que dans le domaine purement calorifique de la dissociation des corps par la chaleur, on ne peut dissocier un gaz composé qu'en le chauffant à une temp. au moins égale à celle où sa tension de dissociation commence à être appréciable.

On peut admettre approximativement, d'après les mesures de M. Berthelot, que *pour électrolyser un composé donné, il faut employer pra-*

tiquement une force électromotrice proportionnelle à la chaleur de formation inverse des composés, et que (avec des restrictions du même ordre que pour l'application du principe du travail maximum) la force électromotrice des piles est en rapport avec la chaleur dégagée dans les réactions chimiques qui s'y produisent.

Ainsi dans un élément Daniell, où la chaleur dégagée par la réaction en jeu :

$$SO^4Cu + Zn = SO^4Zn + Cu$$

est de $50^c,13$, la force électromotrice est de $1^v,08$; dans une pile au bichromate, où la réaction utilisée :

$$2CrO^3 + 3Zn + 6SO^4H^2 = 3SO^4Zn + 6H^2O + (SO^4)^3Cr^2$$

dégage $99^c,76$ par Zn dissous, la force électromotrice est de $1^v,99$.

Avec 1 élément Daniell on ne peut pas décomposer l'eau qui exige 69^c pour être dissociée, tandis qu'on l'électrolyse facilement avec 1 élément au bichromate.

Soit E la force électromotrice minima pouvant opérer la décomposition, C la chaleur de combinaison de l'équivalent électrochimique du composé, exprimée en grandes calories : on a approximativement, d'après M. Berthelot, la relation :

$$E = \frac{C}{23,2}$$

Cette expression s'obtient en transformant en unités électriques le travail de décomposition du corps considéré évalué en kilogrammètres, d'après sa chaleur de formation (Dict. W., 2^e sup., t. III, p. 383).

Cette formule approchée permet de calculer d'avance la force électromotrice nécessaire pour précipiter le métal, mais l'expérience seule peut apprendre quel est le *débit du courant rapporté à la surface des électrodes employées* ou *densité* du courant convenable pour que le dépôt métallique ait les qualités voulues dans un dosage quantitatif. On évalue cette densité D au moyen du quotient de l'*intensité* du courant exprimé en ampères, divisée par la surface de la cathode recouverte par le dépôt métallique, évaluée en cm^2. Dans l'industrie, l'usage a prévalu de rapporter l'intensité à la surface de l'électrode exprimée en décimètres carrés : la densité ainsi calculée est désignée par le symbole ND_{100} (densité normale pour 100 cm^2 d'électrode). Voici quelques exemples de densités exprimées en ND_{100} :

Ag : $0_{amp.},04$ à $0_{amp.},05$ — Cu : $0_{amp.},50$ — Fe : $1_{amp.},0$ à $1_{amp.},5$

b. **Principes de la séparation des métaux par électrolyse**. — Si l'on considère la série des sels d'un même acide, les chlorures p. e., on sait que, *grosso modo*, la chaleur de formation de ces chlorures à l'état anhydre décroît depuis les métaux alcalins jusqu'aux métaux nobles. La force électromotrice nécessaire pour déposer le métal de chaque chlorure croît donc depuis les métaux nobles jusqu'aux métaux alcalins. Par suite, si l'on prend un mélange des différents chlorures, supposés fondus, et qu'on les fasse traverser par un courant de force électromotrice progressivement croissante, les métaux précieux se déposeront d'abord, puis ceux de la famille du cuivre, etc., jusqu'au potassium, sensiblement dans l'ordre inverse des chaleurs de formation des chlorures, ce qui est une conséquence de la règle sur les forces électromotrices minima nécessaires pour une électrolyse.

On voit ainsi apparaître la possibilité de séparer les métaux les uns des autres par électrolyse. Comme les analyses électrochimiques se font toujours sur des solutions aqueuses, c'est la grandeur de la force électromotrice nécessaire à la décomposition des électrolytes en sol. aqueuse, ou tension de polarisation des métaux à l'état de sels dissous dans l'eau, qui règle l'ordre dans lequel ils se déposent sous l'influence de courants à force électromotrice croissante ; de même pour les anions. Le tableau suivant (Hollard, p. 31) donne les tensions de polarisation des principaux cations et anions en concentration normale (1 éq. électrochimique par litre) rapportées à celles de l'hydrogène, sur électrodes en platine :

Tensions à la cathode :

	I			II
K	+ 3,20		Cu	— 0,329
Na	+ 2,82		As	$<$ — 0,293
Ca	+ 2,21		Bi	$<$ — 0,35
Zn	+ 0,801		Sb	$<$ — 0,47
Fe	+ 0,66	H ± 0,00	Hg	— 0,750
Ni	+ 0,60		Ag	— 0,771
Co	+ 0,45		Pt	— 0,863
Cd	+ 0,439		Au	— 1,079
Sn	$<$ + 0,192			
Pb	+ 0,162			

Tensions à l'anode :

F	+ 1,96	O	+ 1,12 ?
SO^4	+ 1,9	Br	+ 0,993
Cl	+ 1,417	I	+ 0,520

Avec ce tableau on peut aisément calculer la force électromotrice minima nécessaire pour l'électrolyse d'un sel métallique en sol. normale : il suffit de faire la somme algébrique des tensions du cation et de l'anion. C'est ainsi que SO^4Cu en sol. normale exigera pour la précipitation électrolytique du cuivre une tension $e = 1,9 - 0,329$ soit 1v,571.

L'expérience montre que la tension de polarisation d'un ion varie avec la concentration de celui-ci et augmente quand la concentration diminue. Comme au fur et à mesure du dépôt du métal, la concentration du cation diminue, tandis que celle de l'anion reste à peu près constante, on voit que, pour un même métal à précipiter, la tension varie constamment, ce qui est une gène considérable pour la séparation de deux métaux, et restreint, ou même rend pratiquement impossible, la séparation successive des métaux par accroissement graduel de la tension électrique aux électrodes : on ne peut en réalité, en liqueur acide et sur électrode en platine, séparer que des métaux offrant un écart considérable de tension, comme le cuivre et le fer p. e.

Dans certains cas particuliers, comme celui du cuivre et du plomb, la séparation peut être faite en une seule opération, avec même intensité de courant, en liqueur azotique, parce que le cuivre se dépose à la cathode, tandis que le plomb se dépose à l'anode sous forme de PbO^2 par suite d'une action secondaire.

Les métaux dont la tension de polarisation est supérieure à celle de l'hydrogène ne peuvent être pratiquement précipités, ni par conséquent être séparés les uns des autres, *en solution acide,* parce que dès que la tension du courant atteint celle de l'hydrogène, c'est l'hydrogène de l'acide qui se dégage au lieu du métal dissous. On peut, il est vrai, avec des bains peu acides et des courants très forts, déplacer vers le potassium la limite des deux groupes de métaux, à tension inférieure ou supérieure à celle de l'hydrogène, à raison de ce fait que l'hydrogène étant un gaz, et par suite un peu soluble dans l'eau, ne se dégage pas relativement aussi vite que ne se précipite le métal. Mais il est difficile d'obtenir des dépôts complets parce que la presque totalité du courant est employée à électrolyser l'acide : de plus, la résistance du bain augmentant avec l'appauvrissement en métal, il faut augmenter l'intensité du courant pour précipiter les dernières traces de celui-ci, ce qui entraîne le dépôt d'une partie des métaux à tension plus élevée. C'est ainsi qu'il est impossible de séparer p. e. le cadmium du zinc par électrolyse en bain acide avec électrodes en platine.

En revanche, on peut précipiter aisément les métaux du premier

groupe (Sn, Ni, Cd, Zn) en employant des liqueurs alcalines dans lesquelles la tension de l'hydrogène est relevée au-dessus de celle de ces métaux.

On peut aussi employer l'un des artifices suivants (Hollard) pour séparer les uns des autres des métaux du premier groupe en liq. acide. L'obstacle le plus grand à cette séparation est le dégagement des gaz sur les électrodes qui augmente la résistance du bain ; si on le supprime, soit à la cathode, soit à l'anode, la séparation devient possible.

La *suppression de l'hydrogène à la cathode* peut s'obtenir en employant comme cathode un métal autre que le platine. La tension de polarisation d'un métal en sol. varie en effet avec le métal employé comme cathode, et en choisissant convenablement ce dernier on peut arriver à relever la tension de l'hydrogène même au-dessus de celle du zinc. C'est ainsi qu'en employant comme cathode du mercure, on arrive à décomposer jusqu'aux sels alcalins en sol. concentrées, l'hydrogène ne se dégageant que très difficilement sur une surface aussi unie que celle du mercure, et le métal alcalin se soustrayant à l'action de l'eau par dissolution dans le mercure.

Pour séparer deux métaux en solution, il suffira donc de choisir comme cathode un métal donnant pour la tension de polarisation de l'hydrogène un chiffre intermédiaire entre ceux relatifs aux deux métaux considérés. On peut se servir dans ce but du tableau suivant dressé par Caspari, et donnant les différentes valeurs de la tension de polarisation de l'hydrogène dégagé sur différents métaux pris comme cathodes, dans une sol. normale d'SO^4H^2 (*Z. physik. Ch.*; 1899) :

Pt platiné . .	0,00	Ni	0,21	Sn.	0,53
Au.	0,02	Cu.	0,23	Pb.	0,64
Pt poli. . . .	0,09	Cd.	0,48	Zn.	0,70
Ag.	0,15	Cu amalgamé..	0,51	Hg.	0,78

Comme la cathode, une fois recouverte du métal, fonctionne comme si elle était formée exclusivement de celui-ci, il faut, pour que ce métal continue à se déposer, que lui aussi ait la propriété de relever la tension de l'H au-dessus de la tension qui lui est propre. En prenant la cathode constituée par le métal même qu'il s'agit de déposer, on voit d'après le tableau précédent qu'on pourra précipiter en solution acide non seulement ceux dont la tension sur cathode en Pt est inférieure à celle de l'H, mais encore Pb, Sn et Cd, car le plomb p. e. a une tension propre (+ 0,162) très inférieure à celle (+ 0.64) de l'H se dégageant sur une cathode en plomb ; de même pour Sn et Cd. Il en résulte que l'on peut effectuer aisément la séparation de Zn et Cd p. e., en prenant une cathode en Cd ou Sn, en bain très acide, ou plus simplement une cathode en platine préalablement recouverte d'un dépôt galvanique de ces métaux.

La *suppression de l'oxygène à l'anode* peut être réalisée en introduisant dans le bain SO^2 qui s'oxyde aux dépens de l'oxygène se produisant à l'anode et dont le dégagement est ainsi complètement empêché : on emploie alors des électrodes ordinaires en platine. On peut ainsi séparer le Ni du Zn, le Fe du Mn, le Zn du Fe, etc.

Enfin, on peut tourner la difficulté qu'apporte le dégagement des gaz aux électrodes par un autre procédé chimique consistant à faire passer un seul des deux métaux à la fois, par des réactions appropriées, à l'état de *complexes* sur lesquels n'agit plus le courant électrique : c'est ainsi p. e. qu'on séparera aisément le fer du zinc en faisant passer au préalable le fer à l'état de ferrocyanure alcalin. On verra par la suite de nombreuses applications de cette méthode (voir Ni, Zn, Cu).

c. **Exécution des électrolyses** — On a à considérer dans l'électrolyse :

1° La source électrique ;

2° Les appareils de mesure du courant (voltmètres pour la force électromotrice, ampèremètres pour le débit) ;

3° Les vases électrolytiques.

Nous examinerons successivement chacun de ces points.

Source électrique. — Il faut un débit aussi constant que possible. Parmi les piles, celles de Daniell sont les meilleures comme constance, mais donnent une faible force électromotrice (1 volt., 08). Les piles au bichromate sont plus puissantes (2 volts environ), mais moins constantes. Le mieux est d'employer les accumulateurs, plus constants que les meilleures piles, et ne consommant pas d'énergie à circuit ouvert ; ou bien les courants des secteurs électriques urbains, avec transformateur si le courant est alternatif.

Appareils de mesure. — On se sert de voltmètres et ampèremètres industriels. Les *voltmètres* sont toujours *placés en dérivation* sur le circuit ; les *ampèremètres,* qui ont une résistance propre très faible, sont *intercalés dans le circuit.*

On peut aussi se servir pour mesurer l'intensité du courant d'un simple *voltamètre* consistant dans une éprouvette contenant de l'eau aiguisée d'SO^4H^2, avec deux électrodes en feuille de Pt, d'au moins 10 cm². Quand le dégagement d'O et H est bien en train, on mesure le débit du mélange de gaz tonnant *pendant une minute.* On ramène ce vol. à 0° et 760 mm., et sachant qu'un courant de 1 amp. donne 10 cmc., 43 de gaz tonnant par minute, on a :

$$i = \frac{V_0}{10,43} = V_0 \times 0,09589$$

On trouve dans les aide-mémoire les intensités nécessaires à une électrolyse déterminée exprimées le plus souvent en volumes de gaz tonnant pendant une minute à 0° et 760 mm. Pour les convertir en ampères, il suffit donc de multiplier ces volumes évalués en cmc. par le coefficient 0,09589.

Etant donnée une source électrique fournissant un courant d'une force électromotrice E au moins égale au minimum nécessaire (14 *a*) on amène la densité du courant à la valeur convenable au moyen de résistances variables ou *rhéostats ;* en vertu de la relation connue : $i = \frac{E}{R}$, on pourra faire varier l'intensité i en modifiant convenablement la résistance R. On emploie soit des rhéostats solides obtenus en faisant passer le courant dans une longueur plus ou moins grande de fil métallique à grande résistance (maillechort ou ferro-nickel), soit des rhéostats liquides formés d'un électrolyte (p. e. SO^4Cu en sol. incomplètement saturée placée dans une éprouvette à pied munie d'un bouchon traversé par deux tiges de cuivre avec disques, que l'on écarte plus ou moins pour offrir au courant une résistance plus grande ; comme le courant transporte du cuivre du disque anode au disque cathode, on intervertit de temps en temps le sens du courant pour maintenir l'épaisseur des disques à peu près constante).

On peut aussi modifier la résistance de l'électrolyte par échauffement : chaque degré d'élévation de température diminue la résistance de 2 p. 100 environ de sa valeur.

Vases électrolytiques. — On a proposé des appareils de formes très variées ; les conditions à réaliser, dont beaucoup de dispositifs s'écartent il est vrai, sont les suivantes :

1° Avoir une cathode de grande surface pour que le dépôt métallique ait peu d'épaisseur et soit facile à laver ;

2° Avoir une anode et une cathode de formes géométriques semblables et concentriques pour que l'épaisseur du liquide traversé par le courant soit à peu près constante, et par suite l'intensité égale dans les différentes tranches du liquide.

Deux cylindres concentriques en platine dans un verre de Bohême droit réalisent

bien ces conditions, ou encore deux creusets de platine concentriques (app. de Riche, fig. 6) laissant entre eux un intervalle de 4 à 5 mm. : le creuset intérieur n'a pas de fond et est percé de deux fenêtres latérales pour que le liquide puisse bien circuler. On peut facilement chauffer le creuset extérieur avec une petite flamme de gaz.

On se contente souvent d'une capsule en platine comme cathode avec fil de platine enroulé en couronne comme anode (électrode de Herpin, fig. 7).

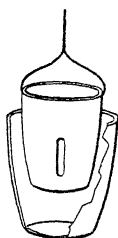
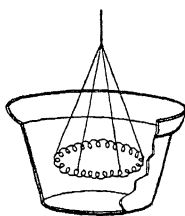



Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

On peut aussi se servir d'un cône en Pt comme cathode avec au centre un fil de Pt enroulé en spirale comme anode, le tout plongeant dans un verre de Bohême (électrode de Lückow, fig. 8).

L'une des conditions les plus importantes à remplir est le mélange constant des différentes parties du bain, sans quoi le bain s'appauvrit en métal en certains points, la résistance augmente et le dépôt du métal diminue ou devient irrégulier. Tous les dispositifs précédents présentent l'inconvénient de s'opposer au brassage du liq. à cause des parois pleines des électrodes. Les électrodes d'Hollard où la cathode est formée d'un cylindre à tamis en fil de Pt dépolis sont très supérieures à cet égard (fig. 9) : les gaz dégagés sur les électrodes circulant facilement à travers le tamis de la cathode assurent un brassage bien meilleur que dans les appareils précédents.

On arrive à un brassage meilleur encore en donnant un mouvement de rotation à l'une des électrodes (système Mollvo-Perkin), ce qui permet en outre d'obtenir des dépôts encore adhérents avec des courants plus forts qu'avec des électrodes fixes, et d'accélérer ainsi beaucoup l'opération.

Le schéma d'une électrolyse pour un seul électrolyte est le suivant (fig. 10) :

V = voltmètre en dérivation ; I = interrupteur ; E = électrolyte.

A = ampèremètre ; C = commutateur.

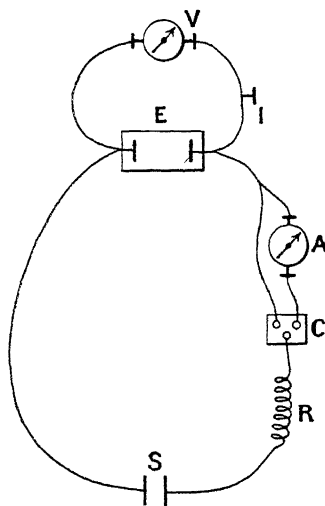
R = résistance.

S = source électrique.

Fig. 10.

Si l'on emploie un voltamètre, il faut le laisser tout le temps dans le circuit, et C est inutile.

Avant de commencer l'électrolyse, on doit donner à la résistance R sa valeur maxima, puis on ferme le circuit électrique, et l'on diminue progressivement la résistance jusqu'à obtenir l'intensité voulue ; sans cela on risquerait de lancer dès l'origine un courant trop fort et d'avoir un mauvais dépôt.

Si l'on a plusieurs électrolyses à faire à la fois, on peut employer des dispositifs

à plusieurs postes utilisant le même courant avec résistances intercalées pour obtenir dans chaque vase électrolytique la force électromotrice et l'intensité voulue (app. de C. Poulenc, p. e.).

Quant aux conditions spéciales à l'électrolyse de chaque métal, elles seront indiquées par la suite à propos de chacun d'eux. Il n'y a encore aucune théorie scientifique générale à présenter à cet égard, et les différents bains préconisés dans chaque cas particulier : azotates acides, sulfates acides ou ammoniacaux, oxalates, sulfosels, cyanures, etc., sont encore le résultat de procédés empiriques.

CHAPITRE II

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX DE RECHERCHES QUALITATIVES

ESSAIS MICROCHIMIQUES

15. Principe et pratique des méthodes d'analyse microchimique.

On a vu (1) que l'examen des caractères physiques des corps à l'état solide, et notamment de leurs caractères minéralogiques, permet fréquemment de déterminer par la simple vue, en s'aidant au besoin de la loupe, la présence de certains éléments ou composés contenus dans des produits minéraux naturels.

On peut appliquer une méthode analogue aux précipités produits dans des solutions homogènes, et rendre ce procédé de recherches plus précis et plus complet en produisant sur des lames de verre, par des réactions appropriées, des cristallisations dont l'examen au microscope permet très souvent de reconnaître à coup sûr tout ou partie des corps contenus dans la solution. Ces procédés, employés depuis longtemps par les chimistes pour caractériser certains précipités cristallins ($PtCl^6K^2$, PO^4AmMg, etc.), ont été généralisés en 1877 par Boricki, Behrens, etc. au point de constituer une véritable méthode systématique d'*analyse microchimique* (voir p. e. *Analyse qualitative microchimique*, par Behrens et Bourgeois ; Encycl. chim. de Frémy).

Ces essais ne peuvent constituer à eux seuls une méthode complète d'analyse capable de déceler tous les éléments d'une substance sur laquelle on n'a aucun renseignement ; mais combinés avec d'autres, ils peuvent donner d'excellents résultats : ils sont aussi très précieux, comme on le verra au dosage du phosphore dans les aciers (223 *a*), pour vérifier la pureté des précipités et, dans une certaine mesure, leur composition.

L'avantage de cette méthode, c'est que grâce à l'amplification du microscope, les cristaux peuvent être très petits, et il suffit presque

toujours d'un poids de matière inférieur à 1 mgr. On trouvera dans les traités spéciaux (*loc. cit.* et Dict. W., 2e sup. t. I, p. 265) les figures représentant, vus au microscope, les précipités servant à l'analyse microchimique; le mieux est, après s'y être référé, de produire les cristaux avec des solutions types pour habituer l'œil à ce genre de recherches.

Matériel nécessaire. — Pour la plupart des recherches un microscope d'étudiant à grossissement moyen (100 à 200 diamètres) est suffisant ; il convient qu'il grossisse surtout par l'oculaire pour que l'objectif ne soit pas trop près du porte-objet, à cause des vapeurs acides possibles. Les cristaux doivent être vivement éclairés. Comme supports, on emploie des lames de verre ordinaire de 30 mm. × 70 mm. environ, et des lamelles couvre-objets plus minces de 20 × 20 mm. Si l'on a affaire à une matière pouvant dégager HF, on doit recouvrir les lamelles de baume de Canada et protéger l'objectif par une lamelle de mica ou de verre soufflé collée avec de la glycérine sur la lentille. On dépose les matières sur le porte-objet avec de petits tubes de verre étirés très fins, ou des fils de platine en boucle.

Réactions employées dans les essais microchimiques. — Les plus usitées sont les précipitations par V. H. donnant des corps bien cristallisés. Les réactifs doivent être particulièrement purs et l'on doit les vérifier par des essais à blanc ; on doit éviter H^2S et Am^2S, à cause de leur effet sur le cuivre du microscope, d'autant plus que tous les sulfures précipités sont amorphes et ne peuvent être utilisés dans ce genre d'essais.

Il est en général nécessaire, pour que les pr. soient caractéristiques, qu'ils ne soient pas parmi les plus insolubles ; ceux-ci sont d'apparence amorphe et ne se transforment que très lentement en corps cristallisés. Une solubilité de $\frac{1}{1\,000}$ à $\frac{1}{10\,000}$ est parfaite (gypse, $PtCl^6K^2$) ; SO^4Ba est trop insoluble pour donner un pr. caractéristique au microscope. Il en résulte que l'on emploie en analyse microchimique un certain nombre de réactifs, inutilisables en analyse pondérale à cause de la solubilité très appréciable des pr. qu'ils donnent, mais qui conviennent parfaitement à la formation de cristaux très nets (p. e. CrO^4Ag^2 excellent pour caractériser le chrome).

Les réactions par V. H. sont produites sur le porte-objet lui-même : on dépose une goutte du liquide à étudier, puis à côté une goutte de réactif, on réunit les deux gouttes par un canal étroit à l'aide d'un fil de verre ou de platine pour que le mélange se fasse lentement, ce qui favorise la netteté des cristaux ; ou bien on laisse tomber un grain du réactif solide dans le liquide.

S'il s'agit de produire par évaporation des cristaux d'un composé peu soluble, on part d'une goutte de liq. clair qu'on laisse évaporer à la temp. ordinaire (ce qui est le mieux pour produire de beaux cristaux) ou qu'on chauffe sur la lame porte-objet avec une lampe.

Fig. 11.

Si les liq. sont troublés par des dépôts floconneux et qu'on dispose de peu de liq., on ne peut pas employer de filtres ordinaires qui absorberaient tout le liq. : on fait alors tomber le liq. goutte à goutte sur le haut d'une bande étroite de papier filtre coupée en pointe, et placée sur une lame de verre, la pointe vers le bas : le pr. se dépose à la partie supérieure, et le liq. s'écoule clair par le bout en pointe. On peut aussi se servir de petits compte-goutte formés (fig. 11) d'un petit tube en verre effilé à une extrémité, et muni à l'autre d'un caoutchouc fermé par un bout d'agitateur : en serrant avec les doigts le caoutchouc, puis desserrant, on aspire un peu de liq. par la pointe et laisse reposer. Le pr. se rassemble dans la pointe ; en serrant un peu le caoutchouc, on l'expulse avec une ou deux gouttes du liq., et il reste le liq. clair. On peut même avec cet appareil laver le pr., puis le redissoudre dans un autre réactif.

On peut aussi quelquefois produire des cristallisations par V. S. (fusions, subli-

mations, etc.), les opérations se faisant d'ailleurs comme dans les analyses ordinaires, mais sur de toutes petites qtés.

Dans certains cas, lorsque l'essai doit porter sur certaines parties d'un minéral préparé déjà en lames minces, on peut opérer en faisant l'attaque sur un seul point en enduisant toute la surface de baume de Canada que l'on fait bien sécher ; puis avec une pointe effilée, on met à découvert le point du minéral à étudier, et l'on y dépose une goutte de réactif qui n'agit que sur le point mis à nu : on peut ainsi p. e. faire l'étude microchimique des silicates en les traitant par l'a. fluosilicique (méthode de Boricki, Dict. de Würtz, loc. cit.).

ESSAIS AU CHALUMEAU

16. Principe et pratique des essais au chalumeau.

Les essais au chalumeau, imités des procédés métallurgiques, ont été imaginés au XVIII^e^ siècle, surtout par le chimiste Gahn, puis perfectionnés au XIX^e^ par Berzélius, Plattner, etc. Ils consistent à chauffer le corps à étudier dans une flamme *oxydante, réductrice* ou *neutre*, à des temp. plus ou moins élevées, au besoin sur le charbon pour aider l'action réductrice, ou en présence de fondants (carbonates, borates ou phosphates alcalins) capables de réagir sur les oxydes métalliques.

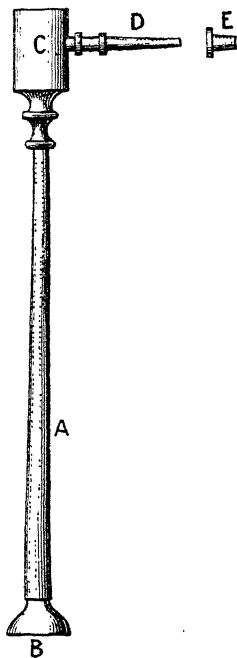
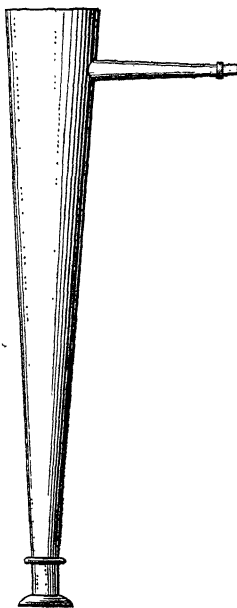
On observe d'abord la plus ou moins grande fusibilité, puis l'effet des actions oxydantes ou réductrices, la coloration produite sur les sels alcalins fondus, etc., et l'ensemble des phénomènes constatés permet, surtout en les contrôlant par des réactions de V. H., de reconnaître qualitativement la plupart des éléments contenus dans le corps.

a. **Matériel nécessaire.** — Ce matériel est très simple et peut être facilement emporté pour des études sur le terrain. On se sert d'un *chalumeau* et de la flamme d'une bougie, d'une lampe à huile ou d'une flamme de gaz éclairante, de petits tubes de verre ouverts ou fermés, de fils et de petites pinces en platine, et d'un très petit nombre de réactifs.

Le meilleur chalumeau est celui de Gahn se composant (fig. 12) : d'un tube A en laiton légèrement conique de 0,20 m. de longueur, muni au bout le plus large d'une embouchure B en corne ou en os par laquelle on souffle avec la bouche, d'un réservoir cylindrique en laiton C, pour condenser l'humidité de la bouche ; enfin d'un petit tube conique D de 5 à 7 cm. de long, terminé par un petit ajutage E en cuivre rouge, ou mieux en platine, qui est inaltérable, fixé à frottement dur. L'orifice de cet ajutage a 0,4 ou 0,5 mm. ; quelquefois on en a deux de diamètres différents pour avoir des flammes plus ou moins volumineuses suivant les besoins.

On fait des chalumeaux encore plus simples, constitués par une sorte de porte-voix bouché en fer-blanc portant un petit tube de cuivre encastré à angle droit (fig. 13).

En soufflant et dirigeant le jet dans une flamme de bougie ou de lampe à l'huile, on produit des *dards* de propriétés variées.

Il faut s'exercer à souffler d'une façon *continue*, en respirant par le nez et en se servant des joues comme réservoir d'air. Si l'on se sert d'une bougie, il faut recourber la mèche du côté opposé à celui où l'on souffle ; si l'on emploie une lampe à mèche plate, il est bon de couper le porte-mèche en biseau pour pouvoir souffler en plongeant (fig. 14).

Pour comprendre l'emploi du chalumeau, il est nécessaire de bien connaître la constitution d'une flamme de bougie, qui est la même pour une lampe à huile, végétale ou minérale, ou pour un bec de gaz cylindrique sans appel d'air.

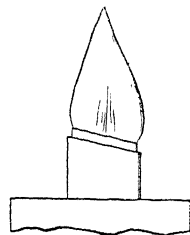



Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

b. **Constitution de la flamme de bougie.** — On distingue dans la flamme d'une bougie les zones suivantes (fig. 15) :

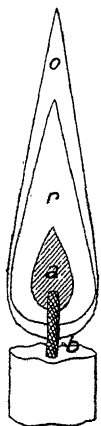



Fig. 15.

1° Au centre de la flamme et au contact de la mèche, une zone sombre *a* formée par les vapeurs combustibles provenant de la distillation de l'a. stéarique sous l'influence de la chaleur environnante. Cette zone est peu chaude, la chaleur étant absorbée par la vaporisation de la matière combustible ;

2° Une zone lumineuse *r* où les vapeurs commencent à entrer en combinaison avec l'oxygène ; mais celui-ci est en qté insuffisante, et la chaleur produit la décomposition pyrogénée des vapeurs carburées, d'où résultent des particules de charbon incandescentes en suspension : c'est une zone *réductrice*, parce que le carbone y est en excès, et moyennement chaude ;

3° Une zone enveloppe *o*, peu éclairante, à temp. très élevée, avec oxygène en excès : c'est la zone *oxydante* et la plus chaude.

4° Sous la flamme, une petite calotte *b*, de teinte bleue, à temp. élevée, plutôt réductrice qu'oxydante.

Si l'on souffle avec le chalumeau dans la flamme, la combustion est activée, mais les résultats sont très différents pour la constitution de la flamme, suivant le point où l'on place l'orifice du chalumeau et suivant l'intensité du courant d'air.

1° Flamme de réduction. — Elle s'obtient en soufflant modérément, l'extrémité du chalumeau étant placée en dehors et un peu au-

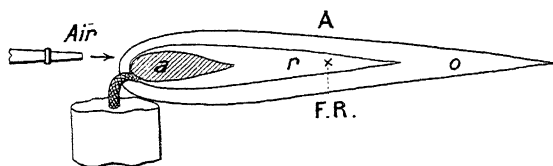



Fig. 16.

dessus de la mèche (fig. 16) ; on a d'ailleurs les mêmes zones que dans la flamme ordinaire. L'extrémité du cône lumineux *r* est à la fois très chaude et très réductrice : le point A est celui qu'on choisit pour y porter les corps qu'on veut réduire (feu réducteur = F. R.).

2° Flamme oxydante. — Elle s'obtient en plaçant l'ajutage du chalumeau à l'intérieur de la flamme, tout près de la mèche, et en soufflant

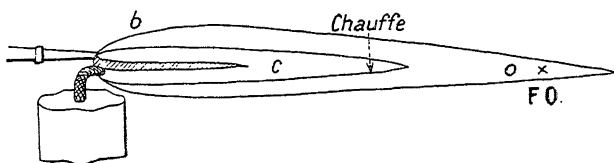



Fig. 17.

énergiquement (fig. 17) le diamètre de la flamme diminue beaucoup, la combustion est plus active et on a le maximum de chaleur à l'intérieur de la flamme. Les zones sont les suivantes :

1° Un cône bleu vif oxydant *b*, à temp. modérée à cause de l'air en excès ;

2° Un cône bleu pâle *c* dont la pointe est la partie la plus chaude (zone de chauffe) et un peu oxydante ;

3° La zone enveloppe *o*, un peu moins chaude et très oxydante.

La zone *c* sert pour oxyder, et chauffer en même temps au maximum ; la pointe *o* sert pour oxyder plus sûrement (feu oxydant = F. O.).

Le plus difficile est d'obtenir une flamme réductrice ; on peut s'y

exercer par un moyen indiqué par Berzélius : dans une petite cavité pratiquée à l'extrémité d'un charbon de bois, placer un fragment d'étain de la grosseur d'un grain de millet, et s'exercer à l'y maintenir bien fondu et non oxydé à la surface dans le F. R.; on s'entraîne ensuite à maintenir fondus des grains d'étain de plus en plus gros.

c. **Opérations pratiquées au chalumeau.** — On effectue avec le chalumeau la série des essais suivants :

On constate d'abord le plus ou moins de *fusibilité* en portant le corps avec une petite pince de platine dans une zone neutre.

Essais en tubes fermés. — On emploie des bouts de tube de 8 à 10 cm. de long et 4 à 7 mm. de diamètre intérieur, fermés à la lampe à une extrémité ; on les obtient en prenant un tube de longueur double qu'on fond en son milieu par un trait de chalumeau, on sépare en deux, on réchauffe et souffle légèrement pour que le verre ne soit pas trop épais à l'extrémité bouchée.

On introduit au fond du tube une parcelle du corps étudié, chauffe d'abord avec une lampe à alcool, puis, si aucun effet ne se produit, avec le dard du chalumeau, et l'on observe l'effet de la chaleur qui agit seule sans intervention de l'oxygène, l'air ne se renouvelant pas au fond du tube.

Une substance hydratée donne un dépôt de buée dans le haut du tube ; on essaye avec du papier de tournesol si l'eau condensée est neutre, alcaline ou acide.

Les substances volatiles se subliment en donnant des dépôts souvent caractéristiques (S, sels de mercure, etc.).

Un gaz peut se dégager : si c'est de l'oxygène, il peut rallumer une allumette présentant un point en ignition ; si c'est CO^2, il éteint une allumette et trouble l'eau de chaux, etc.

Les matières organiques laissent un résidu charbonneux.

Enfin on observe souvent des changements de couleur, soit à chaud, soit à froid (ZnO jaune à chaud, blanc à froid, etc.).

Essais en tubes ouverts. — On emploie des tubes de 8 à 10 cm. légèrement coudés vers le tiers ou le quart de leur longueur ; la matière est placée dans le coude, la petite branche placée horizontalement, la plus longue tournée en l'air pour faire tirage. On chauffe doucement sur lampe à alcool, puis fortement avec le dard du chalumeau (F. O.) ; les sulfures donnent SO^2 reconnaissable à l'odeur du gaz dégagé, les arséniures donnent As^2O^3 formant un dépôt blanc avec odeur d'ail ; mélangé à un bisulfate, un fluorure donne HF attaquant le verre, etc.

Essais sur le charbon. — On prend un cylindre de charbon de bois de 2 cm. environ de diamètre, bien homogène et sans fente. On fait à un bout un plan avec une râpe, puis une cavité conique dans le plan et l'on y place un petit fragment ou de la poudre du corps étudié, en humectant d'eau au besoin la poudre si la matière très légère risque d'être emportée par le souffle du chalumeau.

On chauffe d'abord tangentiellement, puis en inclinant le plan du charbon à 25° ou 30° devant le dard, en commençant avec le F. R. puis employant le F. O. On peut observer alors des phénomènes complexes, le charbon pouvant intervenir, surtout avec le F. R. Il peut y avoir simple fusion, transformation par oxydation ou réduction, dépôt sur le charbon de vapeurs émises, parfois réoxydées par l'air après dégagement (p. e. avec Zn), déflagration, combustion, etc. (ne pas prendre l'enduit des cendres du charbon pour un dépôt d'oxyde métallique, faire à blanc une opération de comparaison).

Il convient de traiter le résidu du grillage par différents réactifs : CO^3Na^2 pour voir si la matière y est soluble ou non au rouge, au F. O. ; CO^3Na^2 au F. R. ou KCy donnent des globules métalliques avec certains oxydes : globule rouge avec le cuivre, blanc avec l'étain, etc.

On peut aussi essayer la coloration de l'enduit par l'azotate de cobalt, en rechauffant au rouge (coloration bleue avec Al^2O^3, verte avec ZnO).

Coloration de la flamme. — Certaines substances minérales volatiles produisent une coloration de la flamme. On prend un peu de poudre au bout d'un fil de platine bien propre mouillé avec de l'eau distillée, et on porte dans le F. R. le plus chaud. Si la matière ne tient pas sur le fil, on emploie une pince à bouts de platine. Si le F. R. ne donne rien, on essaie le F. O. On obtient les colorations suivantes :

Lithium, strontium, calcium = flamme rouge.
Thallium, baryum, cuivre = — verte.
Plomb (à la flamme réductrice) = — bleue.

Avec un fil de Pt mouillé d'SO^4H^2, les borates mélangés avec CaF^2 donnent une flamme verte.

Perles au borax. — Le borax fondu $B^4O^7Na^2$ a la propriété de former avec les oxydes métalliques des borates complexes fusibles donnant des verres diversement colorés, et ces couleurs sont souvent caractéristiques du métal.

Pour obtenir et observer aisément ces borates, on prend un fil de Pt à extrémité recourbée en boucle laissant un vide de 2 à 3 mm. au maximum. On fait rougir la boucle, puis on la plonge dans du borax anhydre en poudre qui se fritte et adhère au fil ; on porte la boucle dans la flamme du chalumeau : le borax fond et forme une petite perle translucide incolore, avec laquelle, avant qu'elle ne soit redevenue solide, on touche le corps à essayer réduit en poudre fine (en faire adhérer très peu pour ne pas avoir un verre trop foncé). On porte la perle dans le F. O., constate la plus ou moins grande fusibilité de la matière dans le borax et examine la couleur du verre à chaud puis à froid ; on fait ensuite de même en F. R. : Mn donne une coloration violette en F. O., Co une couleur bleue en F. O. ou R., etc.

Avec le sel de phosphore (PO^4NaAmH), on peut former des perles semblables aux perles au borax en opérant comme ci-dessus. Les colorations sont en général plus brillantes qu'avec le borax, mais moins colorées à froid.

Dans l'étude détaillée de chaque élément, on indiquera les résultats que donnent avec ses composés les essais au chalumeau.

ESSAIS AU BEC BUNSEN

17. Principe et pratique de la méthode pyrognostique.

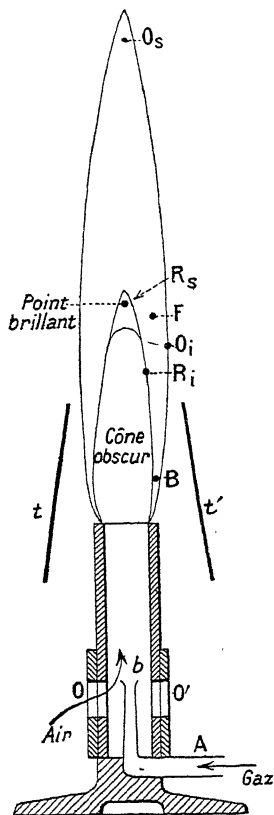
Bunsen a proposé de remplacer la flamme du chalumeau par celle du brûleur à gaz qu'il a imaginé en 1855 : il a ainsi fondé sur l'emploi de cette flamme une méthode d'essai dite *pyrognostique* qu'il a indiquée en 1866 et qui s'est rapidement répandue dans les laboratoires, mais a sur le chalumeau l'infériorité de ne pouvoir être appliquée au cours de prospections sur le terrain.

Le *brûleur Bunsen* est disposé de manière que le gaz et l'air soient mélangés, avant leur combustion, en proportion telle que l'on ait une combustion complète sans zone éclairante. La flamme est ainsi beaucoup plus chaude que la flamme brillante du gaz, non mélangé au préalable à l'air. Le brûleur est d'ailleurs disposé de façon à avoir à volonté tous les intermédiaires entre la flamme éclairante et la flamme non éclairante.

Le gaz d'éclairage (fig. 18) arrive par le tuyau A terminé par un ajutage *b* à petit orifice, par lequel le gaz s'écoule avec force appelant l'air par les orifices O et O' : on peut régler à volonté l'admission d'air en faisant tourner un cylindre mobile percé de deux orifices semblables. On peut aussi faire varier l'appel de l'air par l'admission de gaz, mais moins bien qu'avec l'obturateur mobile.

Fig. 18.

Pour éviter que la flamme ne vacille, on peut l'entourer d'un cheminée en tôle *tt'* en forme de tronc de cône.

Si, les orifices OO' étant obturés, on allume le gaz et qu'on fasse tourner lentement l'obturateur de façon à découvrir progressivement les orifices, on voit la flamme, qui au début était semblable à celle d'une bougie, devenir de moins en moins éclairante. Il arrive un moment où le cône intérieur éclairant ne présente plus qu'une pointe faiblement lumineuse ; la flamme offre alors trois zones distinctes : un cône obscur, une enveloppe d'un très faible éclat et une pointe intérieure un peu brillante. C'est à ce moment qu'il faut s'arrêter pour les essais pyrognostiques : en accroissant les orifices, il y aurait excès d'air partout et l'on n'aurait plus de zone réductrice. On peut obtenir à coup sûr le résultat voulu en augmentant l'air jusqu'au moment précis où un tube bouché en verre, plein d'eau froide, étant placé en Rs, il n'y a plus de dépôt de charbon ; le gaz contient alors 62 p. 100 d'air.

Bunsen a montré que l'on pouvait distinguer six régions dans la flamme ainsi réglée :

1° B : base extérieure de la flamme près du tube, mince et bleuâtre, à temp. modérée, convenant bien aux matières colorantes assez volatiles;

2° F : champ de fusion, aux 2/5 environ de la hauteur de flamme visible, zone ni oxydante, ni réductrice ; convient pour essayer la fusibilité, la volatilité, le pouvoir lumineux ;

3° O_i : région inférieure d'oxydation, partie oxydante la plus chaude, convient à l'oxydation des matières métalliques et à la dissolution dans les fondants ;

4° R_i : région inférieure d'oxydation, réduction peu énergique.

5° O_s : région supérieure d'oxydation, moins chaude que O_i, convient au grillage des substances volumineuses ;

6° R_s : région supérieure de réduction, dont on peut augmenter l'étendue en diminuant l'excès d'air, plus active que R_i, sert pour obtenir des métaux.

On a ainsi toutes les zones que donne le chalumeau, et même plus,

avec un espace disponible plus considérable pour chaque zone, en sorte que l'on peut opérer avec plus de précision qu'au chalumeau et faire des essais plus complets.

Opérations à effectuer au bec Bunsen. — Les matières à essayer sont placées à l'extrémité d'un fil de platine, gros comme un crin, enroulé en spirale, ou sur un pinceau d'amiante, fixés au besoin par un support à glissière permettant de les placer exactement dans une zone déterminée.

Dans le cas où l'on étudie des sol., on y trempe ces supports de platine ou d'amiante, les dessèche, puis les porte dans la flamme.

On peut aussi employer des tubes de verre bouchés ou ouverts.

Bunsen a recommandé l'emploi de *baguettes de charbon sodées* très utiles pour les réductions. On les fait avec des allumettes en bois qu'on trempe dans CO^3Na^2 en fusion aqueuse, puis on calcine. Le bois charbonne sans brûler sous l'enduit fondu de CO^3Na^2. L'essai, pulvérisé et mélangé avec du CO^3Na^2 en fusion aqueuse est disposé sur la baguette qu'on chauffe d'abord un peu dans O_i pour le faire fondre, puis dans R_s pour le réduire. On retire la baguette, laisse refroidir, détache l'essai de la baguette et l'écrase au mortier d'agate où l'on isole, le cas échéant, un globule métallique; si la matière contient du soufre à un état quelconque, on humecte l'essai avec un peu d'eau et le dépose sur une lame d'argent qui est noircie par le Na^2S formé.

On peut aussi obtenir des dépôts sur paroi froide soit de métal, si l'on chauffe dans R_s, soit d'oxyde si l'on chauffe dans O_s : pour cela pendant que la matière est chauffée dans la zone correspondante, on place au-dessus pendant quelques secondes et tout près de l'essai une petite capsule en porcelaine, pleine d'eau froide, sur laquelle se fait le dépôt.

Le bec Bunsen se prête particulièrement bien à l'étude de la coloration des flammes. Si l'on a une sol., on y trempe le fil de platine (soigneusement purifié au préalable et essayé à blanc dans O_s), on le dessèche en B puis le porte dans R_s. Si l'on a un solide, on le réduit en poudre, trempe le fil dans de l'eau distillée, l'imprègne de la poudre, et opère de même.

Les colorations s'obtiennent bien avec les sels volatils, surtout avec les chlorures. Si l'on n'a pas de coloration, essayer de nouveau après réduction dans la zone R_s et mouillage avec HCl.

Le sodium très répandu dans l'air, masque souvent les colorations caractéristiques (16 *c*). On peut faire ressortir les teintes violacées ou rouges que masque sa couleur jaune, en regardant la flamme du bec Bunsen à travers un verre bleu de cobalt ou un prisme creux contenant une sol. d'indigo, qui absorbent seulement les radiations jaunes du sodium.

SPECTROSCOPIE

18. Principe de l'analyse spectrale.

Lorsqu'on fait tomber sur un prisme un rayon lumineux émis par une flamme de bec Bunsen colorée par un sel métallique, on constate que le spectre, au lieu d'avoir une apparence continue comme celui d'une flamme de bougie ou du platine incandescent, est formé par un certain nombre de raies plus ou moins brillantes séparées par des zones obscures.

Bunsen et Kirchhof, en étudiant ainsi un grand nombre de sels alcalins, constatèrent en 1860 que ces raies sont toujours les mêmes

(ont même réfrangibilité) pour un sel d'un même métal. Ils fondèrent ainsi l'*analyse spectrale* basée sur la comparaison des spectres fournis par une flamme colorée par la substance étudiée, avec ceux des métaux étudiés antérieurement.

Le spectroscope qu'ils ont imaginé, et qui n'a guère été modifié depuis, comprend les organes suivants, indiqués sur la figure schématique ci-après (fig. 19).

1° Un prisme triangulaire P en flint, à angles de 60°, fixé sur une plate-forme, les arètes perpendiculaires à celle-ci ;

2° Une lunette A avec objectif et oculaire, grossissant à 8 diamètres en général ;

3° Un tube collimateur B contenant une lentille convergente du côté du prisme et, du côté opposé, deux lames en laiton pouvant être rapprochées ou écartées avec

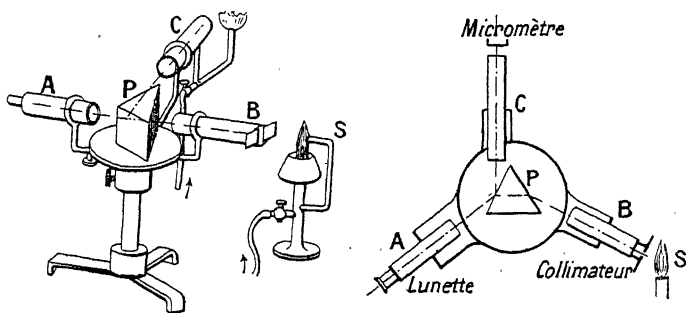



Fig. 19.

une vis, de manière à produire une fente étroite verticale, devant laquelle on place le bec Bunsen coloré par la substance à étudier, portée par un fil de platine enroulé : la lunette A et le collimateur B sont réglés une fois pour toutes en position fixe au minimum de déviation pour la raie D du sodium ;

4° Un second collimateur C mobile, muni du côté opposé au prisme d'une lame de verre avec échelle micrométrique horizontale éclairée par une bougie ou un bec de gaz ; la lame de verre est recouverte par une lame métallique ne laissant visible que l'échelle, dont l'image est reçue par la lunette A après une simple réflexion sur la face de sortie du prisme.

L'instrument doit être disposé de façon que l'intervalle compris entre la fin de la partie visible du spectre, côté rouge, et la raie du sodium, ne recouvre qu'un peu moins du tiers de la partie visible du micromètre, laquelle doit contenir au moins 170 divisions. Le micromètre peut être déplacé horizontalement par une vis de rappel, de façon à amener une division déterminée en coïncidence avec une raie déterminée. L'œil reçoit les images superposées du spectre de la flamme S et de l'image du micromètre.

Comme la dispersion des prismes dépend de l'indice de réfraction du verre, et qu'elle est variable d'un prisme à l'autre, on ne peut pas définir les raies par leurs positions sur l'échelle micrométrique. On définit alors les raies par leur *longueur d'onde*, indépendante de l'appareil, et il faut par conséquent dresser pour chaque spectroscope une table, ou mieux une courbe représentative des longueurs d'onde, donnant immédiatement la longueur d'onde d'une raie dont la position est

déterminée par la division correspondante du micromètre. On procède de la manière suivante :

Sur une feuille de papier quadrillé (fig. 20), on porte en abscisses les divisions du micromètre en convenant une fois pour toutes que la division 50 du micromètre coïncidera avec le centre de la raie D du sodium qui est la plus facile à observer, et l'on cherche expérimentalement sur quelles divisions du micromètre tombent certaines raies, bien caractérisées par leur éclat et leur isolement au milieu d'une région pauvre en raies, telles que celles de K, Li, Tl, Sr. On prend des ordonnées proportionnelles aux longueurs d'onde, et en joignant les points par une courbe continue, on obtient le diagramme spécial à l'appareil.

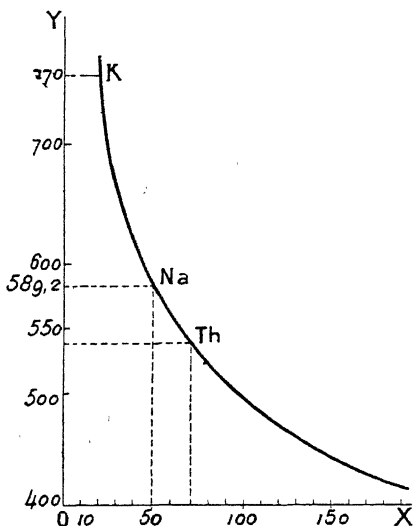



Fig. 20.

Les longueurs d'onde λ s'expriment en millioniėmes de millimètre ; comme celles qui correspondent à la partie visible du spectre sont comprises entre 400 et 780, on fait partir les ordonnées de la cote 400 pour diminuer la hauteur du diagramme (pour la raie D de Na, $\lambda = 589,2$). Cette courbe ayant été tracée, il suffit, pour faire une observation, de régler l'appareil de façon que la division 50 du micromètre coïncide avec la raie D du sodium ; puis on examine le spectre du corps à étudier. On porte sur le diagramme les divisions du micromètre relevées pour chaque raie notable, et l'on en déduit la longueur d'onde en prenant les ordonnées correspondantes de la courbe.

Pour étudier une zone restreinte du spectre, on emploie des spectroscopes à plusieurs prismes que traverse successivement le faisceau lumineux. Pour observer les

Fig. 21.

spectres de flammes produites dans des opérations métallurgiques, on utilise des spectroscopes à main *à vision directe*, où le micromètre et le prisme sont placés

dans la lunette même ; le rayon réfracté sort parallèlement au rayon entrant grâce à trois prismes successifs (fig. 21).

Au lieu de comparer le spectre obtenu, traduit en longueurs d'onde, à des spectres déjà décrits dans des ouvrages spéciaux, on peut comparer directement le spectre a celui d'un métal connu en superposant dans la même lunette, au moyen d'un prisme à réflexion totale, le spectre de la matière étudiée avec celui d'une flamme dans laquelle on place successivement des sels de différents métaux : les deux spectres étant superposés, après un réglage faisant coïncider les raies D, on voit d'un coup d'œil s'il y a identité ou non entre les spectres de la matière étudiée et du métal.

Comme source de chaleur, on emploie le bec Bunsen pour les sels se volatilisant bien (sels halogénés p. e.), et une grosse étincelle colorée par le sel pour les corps peu volatils. Pour éviter les raies des métaux formant électrodes, ou celles de l'air, qui gêneraient, on peut faire éclater une étincelle Rhumkorf entre deux fils de platine, dont l'un est immergé dans la sol. saline, et l'autre placé à une faible distance au-dessus : il n'y a plus ainsi de raies parasites (L. de Boisbaudran).

Pour les gaz on emploie des tubes présentant une partie étranglée, et on y enferme le gaz à l'état raréfié, qu'on fait traverser par le courant d'une bobine Rhumkorf. La partie étranglée est placée devant la fente étroite du tube B du spectroscope.

Bunsen et Kirchhof ont indiqué que les spectres donnés par les différents sels d'un même métal sont indépendants de l'acide. On s'est aperçu depuis que l'acide influe, et que chaque sel d'un même métal a son spectre spécial. Pour les métaux alcalins et alcalino-terreux, le spectre est à peu près indépendant de l'acide du sel, comme l'avaient remarqué Bunsen et Kirchhof, parce qu'en réalité il y a dissociation du sel et oxydation du métal, en sorte que c'est le spectre de l'oxyde qu'on observe, quel que soit l'acide du sel. Mais il n'en est pas de même pour tous les autres métaux, et il est nécessaire de comparer des sels du même acide pour que la comparaison soit rigoureuse.

Les métalloïdes ne donnent pas de raies proprement dites, mais des *bandes* (spectres primaires) dans les flammes d'hydrogène. A très haute temp. (étincelles électriques) ils donnent des raies brillantes (spectres secondaires) : ces bandes et raies sont caractéristiques d'un même métalloïde.

Pour les gaz et les solutions on peut étudier les *spectres d'absorption* qu'ils donnent. Les gaz et les solutions absorbent en effet généralement certaines radiations de la lumière blanche, en produisant ainsi dans les spectres des zones obscures ou bandes d'absorption très caractéristiques. On les observe en interposant entre le prisme et la source lumineuse à lumière continue (lumière Drummond, platine incandescent) soit un ballon pour les gaz, soit pour les liquides, une cuve triangulaire permettant de faire agir des épaisseurs variées de liquide. Ces spectres d'absorption peuvent être utilisés p. e. pour la recherche de CO dans le sang : le sang oxygéné (oxyhémoglobine) fournit deux bandes, l'une dans le jaune, l'autre dans le vert ; ces deux bandes se rapprochent et se confondent en une seule, si l'on ajoute au sang du sulfure d'amm. S'il y a eu empoisonnement par CO, l'hémoglobine oxycarbonique fournit deux bandes d'absorption à peu près identiques à celles de l'oxyhémoglobine, mais le spectre n'est pas modifié par l'addition d'Am^2S.

RECHERCHES QUALITATIVES PAR VOIE HUMIDE

Les recherches qualitatives par V. H. ont pour but de produire au moyen de réactifs liquides dans un mélange de corps amenés à l'état de solution homogène, une différence d'états physiques permettant la séparation de l'un des éléments sous forme d'un pr. ou d'un gaz dont les propriétés suffisent à caractériser l'élément.

Elles comprennent les séries d'opérations suivantes :

1° La mise en solution du mélange des corps, s'il s'agit d'un solide, ou *attaque du minerai ;*

2° La recherche des métalloïdes ;
3° La recherche des métaux ;
On conserve une partie du corps à l'état solide, pour faire tous les essais déjà décrits (examen des caractères physiques, essais au chalumeau ou au bec Bunsen, etc.) qui ne consomment pas en tout plus de 1 gr. de matière, et l'on fait passer une autre partie, 4 à 5 gr., en solution.

19. Attaque du minerai.

On essaie successivement plusieurs dissolvants sur le corps réduit en poudre très fine, à froid, puis à chaud, en laissant agir plus ou moins longtemps, suivant les cas (pour SO^4Ca et $PbCl^2$, p. e. on laissera l'eau agir plusieurs heures).

S'il n'y a aucun effet apparent de solution, on prend une goutte du dissolvant qu'on évapore à sec sur une lame de verre ou de platine pour voir s'il y a un résidu ou non. S'il y a un résidu appréciable, on épuise l'action de ce solvant, et l'on passe à d'autres plus énergiques en opérant de même. Il importe donc d'opérer dans un certain ordre basé sur le degré d'énergie habituelle du solvant. On emploiera ainsi successivement : l'eau pure, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, puis l'eau régale. Enfin on traite par V. S. les résidus qui ont résisté à ces réactifs de V. H., pour les mettre à leur tour en solution.

a. ***Eau pure.*** — On traite 1 gr. environ de matière par 10 à 15 cmc. d'eau dans un tube à essais ordinaire (contenance 20 cmc.). L'eau pure dissout :
1° Les acides libres (sauf SiO^2, SnO^2, Sb^2O^3 et les oxydes analogues de W, Mo, Ti, Cb et Ta) ;
2° Les alcalis caustiques, la baryte et la strontiane (les autres oxydes sont insol.) ;
3° Les chlorures, bromures et iodures métalliques, sauf ceux d'Ag, les composés cuivreux et mercureux et PdI^2; les composés du Pb sont très peu sol. à froid, mais sol. dans l'eau bouillante ;
4° Les nitrates, sauf quelques sels basiques ;
5° Les sulfates, sauf ceux de Ba, Sr, et Pb (ceux de Ca et Ag sont peu sol.).
L'eau dissout également les composés suivants qui ne se rencontrent d'ailleurs généralement pas dans les produits naturels : les sulfures alcalins ou alcalino-terreux ; les florures alcalins, les cyanures alcalins, alcalino-terreux et de mercure ; les azotites et les chlorates.
Les sels neutres des autres acides sont généralement insolubles, sauf ceux des métaux alcalins. Quelques sels acides de métaux autres que les alcalins sont solubles, mais ne se rencontrent pas dans les produits naturels (phosphate acide de Ca ou superphosphate, p. e.) : on est donc généralement renseigné sur leur présence.

b. ***Acide chlorhydrique.*** — Le résidu insol. dans l'eau et lavé par décantation est alors traité par HCl dans le même tube ; il y a dégagement gazeux ou simple dissolution :
1° Dégagement gazeux : d'hydrogène s'il y a des métaux libres (Fe, Zn, etc.) ; — de chlore si l'on a des peroxydes métalliques de Mn, Cr, Co, Pb ; — d'H^2S, dans le cas de sulfures métalliques attaqués par HCl (PbS p. e.) ; — d'SO^2 si l'on a des sulfites ou hyposulfites (pr. de S dans ce dernier cas) ; — de CO^2 (carbonates) ; — d'HCy (cyanures).

2° *Solution complète sans dégagement gazeux :* le produit ne contient alors que des oxydes ou des sels à acide fixe (SO^4H^2, PO^4H^3, B^2O^3, etc.).

On concentre à l'ébullition pour expulser presque tout HCl, puis on ajoute de l'eau pure : s'il y a un pr. blanc, on peut avoir soit Bi ou Sb (oxychlorures insol.), soit $PbCl^2$, AgCl, Hg^2Cl^2 ou Cu^2Cl^2 qui sont un peu sol. dans HCl concentré, et que l'eau en excès précipite. On sépare le pr. du liq. et fait des essais spéciaux (21) sur le pr.

S'il n'y a pas de pr. par l'eau pure, on peut cependant encore avoir de la silice, les silicates en poudre très fine étant attaqués par HCl qui maintient SiO^2 en sol. On s'en assure en évaporant à sec, maintenant quelques heures à 110°, puis reprenant par HCl qui laisse alors SiO^2 insol.

c. ***Acide azotique.*** — Le résidu insol. dans HCl est alors traité par NO^3H, après lavage à l'eau, pour ne pas former d'eau régale. On se sert d'acide ordinaire ($d = 1{,}42$) étendu de son vol. d'eau et l'on chauffe doucement.

S'il y a attaque, il se produit forcément des vapeurs rutilantes, NO^3H étant réduit par les corps de la substance attaquée (S des sulfures métalliques p. e., qui forme en outre presque toujours des pellicules ou des globules de soufre libre).

On opère d'ailleurs, comme avec HCl, en expulsant presque tout NO^3H par ébullition, étendant d'eau, et s'il y a pr. le séparant pour le redissoudre par HCl. On ne doit pas oublier que les nitrates de Ba et Pb sont presque insol. dans NO^3H concentré et se redissolvent dans l'eau pure.

Dans le cas d'alliages métalliques avec Sn ou Sb, ceux-ci résistent à HCl, et par NO^3H sont transformés en oxydes blancs insol. dans l'a. azotique, pouvant retenir d'autres métaux ainsi que P et As. Dans ce cas, le mieux est de fondre au rouge le résidu insol. en creuset de porcelaine avec 4 fois au moins son poids d'un mélange de 1/2 p. de S et 1/2 p. de CO^3Na^2 sec, puis reprendre par l'eau qui dissout les sulfosels d'Sn et Sb ainsi que les phosphate et arséniate de soude, et laisse insol. les autres sulfures des métaux entraînés par SnO^2 et Sb^2O^5.

d. ***Eau régale.*** — HCl et NO^3H agissant isolément ont pu laisser insol. certains métaux (Au, Pt) ou quelques sulfures, arséniures et antimoniures naturels. L'eau régale, à la fois oxydante et chlorurante, peut dissoudre beaucoup de ces résidus.

On opère toujours comme ci-dessus avec concentration finale pour expulser les acides. Si l'on doit faire agir ensuite H^2S ou Am^2S, il est nécessaire de chasser complètement NO^3H qui donnerait un pr. de S avec H^2S : pour cela, on ajoute HCl et évapore presque à sec en capsule de porcelaine, puis recommence la même opération deux ou trois fois. Il se dégage Cl et NOCl (chlorure de nitrosyle) ; on aboutit ainsi à une sol. purement chlorhydrique qu'on étend d'eau.

Nota. — Si aucun des réactifs précédents n'a paru avoir d'action sur le corps étudié, il est bon de recommencer les attaques avec le corps pulvérisé au mortier d'agate et passé au tamis de soie le plus fin : dans certains cas (silicates, tungstates, etc.) la très grande finesse du grain rend l'attaque possible.

e. ***Traitement par V. S. des résidus insolubles dans les réactifs précédents.*** — Les corps ayant résisté aux quatre réactifs précédents peuvent être :

1° Du *charbon* (cas d'alliages, de scories, etc.) ;

2° De la *silice* et des *silicates* (quartz, feldspath, etc.) ;

3° Des *fluorures* (CaF^2, etc.) et les *sels halogénés d'Ag ;*

4° Fe^2O^3, Al^2O^3 ou Cr^2O^3 naturels ou calcinés, ou même colloïdaux, du *fer chromé*, des *aluminates naturels*, Fe^3O^4 ;

5° Des *oxydes* et *sulfures d'Sb* naturels ;

6° SnO^2 naturel ou calciné ;

7° Des *sulfates* de Ba, Sr ou Pb ;

8° Des *titanates, tantalates, niobates* ou *tungstates* (ces derniers sont attaqués par E. R. mais en donnant WO^3 insol. dans les acides, sol. dans l'amm. ; s'ils n'étaient pas en poudre assez fine, il en reste d'inattaquée qu'on traitera comme ci-après) ;

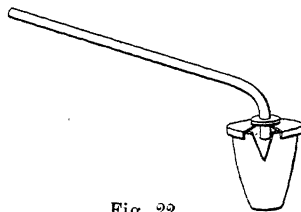
9° Enfin des *ferro-* et *ferricyanures* métalliques, qui ne se rencontrent pas dans les produits minéraux naturels.

Le charbon se reconnaît aisément par calcination au rouge avec le chalumeau sur feuille de platine, ce qui le volatilise et ne laisse que des cendres (SiO^2 et silicates surtout). Tous les autres corps énumérés ci-dessus sont fixes, sauf Sb^2S^3 qui se reconnaît à l'enduit d'oxyde volatil blanc qu'il donne au chalumeau en F. O.

Si le résidu n'est pas du charbon, on le fond au rouge en creuset de platine avec 4 p. de CO^3Na^2 pur et sec (ou mieux d'un mélange équimol. de CO^3Na^2 et CO^3K^2 plus fusible que CO^3Na^2). Presque tous les corps précédents sont attaqués, savoir : SiO^2 et les silicates, les fluorures, les sels halogénés de l'argent, Al^2O^3, les aluminates. SnO^2 calciné, les sulfates de Ba, Sr et Pb, WO^3 et les tungstates, enfin les ferro- et ferricyanures métalliques. L'acide, ainsi que le métal s'il est à fonction acide comme W, Sn ou Al, passe à l'état de sel alcalin sol. dans l'eau. On épuise le culot par l'eau bouillante qui dissout ces sels, et laisse insol. les autres métaux passés à l'état d'oxydes, de carbonates (alcalino-terreux) ou de métal (Ag p. e.).

Le résidu insol. dans l'eau est attaqué par HCl ou au besoin par E. R. qui dissolvent la plupart des métaux ainsi séparés, et l'on retombe sur le cas précédent.

Fig. 22.

Ont résisté complètement à l'attaque par CO^3Na^2 ou à cette dernière attaque par HCl et E. R. : SnO^2 naturel (cassitérite), quelques oxydes de fer, la chromite, les titanates, tantalates et niobates. On réduit alors ces corps par un courant d'H au rouge, soit dans une nacelle placée dans un tube de porcelaine, soit en creuset de Rose (fig. 22) en porcelaine avec couvercle percé d'un trou où s'engage le tube d'arrivée du gaz : tous les oxydes de fer et la cassitérite sont ainsi ramenés sûrement à l'état de métal sol. dans HCl.

Le résidu contient du fer chromé, presque inattaqué par H au rouge, les titanates et ses congénères.

On fond le résidu au R. S. avec 5 à 10 p. de *bisulfate de potasse* additionné d'un peu d'SO^4H^2, rajoute 10 p. d'SO^4H^2 à la masse refroidie et réchauffe jusqu'à liq. limpide, laisse un peu refroidir et verse dans 40 cmc. d'un mélange à vol. égaux d'SO^4H^2 et d'eau. chaud : on obtient ainsi une solution claire avec Ti, Cb et Ta. Le chrome passé à l'état de *sulfochromite* verdâtre, reste insol. (une faible partie passée à l'état de chromate se dissout seule). Ce sulfochromite peut être mis en sol. par nouvelle fusion au rouge avec CO^3Na^2 et reprise par HCl ; mais le mieux est d'attaquer directement le minerai par fusion au rouge sombre avec du bioxyde de sodium (5 p.) en creuset de fer et de reprendre la masse refroidie par l'eau chaude qui dissout le chromate de soude formé et donne un résidu d'oxydes de Fe, Mn, etc. sol. dans HCl.

Les opérations ci-dessus décrites ont eu pour résultat d'amener tous les corps contenus dans la substance minérale étudiée, en solution aqueuse, acide ou alcaline ; si l'on a une sol. alcaline, provenant p. e. d'une attaque au $CO^3 Na^2$, on la neutralise par HCl en léger excès (pour le cas spécial de tungstates alcalins, voir n° 142) : on aboutit donc en définitive à une solution aqueuse, ou légèrement chlorhydrique, dans quelques cas, nitrique ou sulfurique. On procède alors : 1° à la recherche des métalloïdes ; 2° à celle des métaux.

La plupart des traités indiquent une marche inverse, mais, lorsqu'il s'agit de substances minérales naturelles, il est préférable de commencer par la recherche des acides, parce que la présence des acides à sels insol. dans les liq. neutres ou

basiques (silicates, phosphates, etc.) peut entraîner, surtout chez les débutants, des erreurs graves dans la recherche des métaux, si l'on ne soupçonne pas la présence de ces acides dans la liqueur. De plus, il est à noter que dans les minéraux naturels, le nombre des métalloïdes se rencontrant le plus fréquemment est bien moindre que celui des métaux.

20. Recherche des métalloïdes.

a. **Marche à suivre.** — Il n'existe aucune méthode systématique permettant, par élimination successive, d'arriver à reconnaître par un petit nombre d'opérations tous les métalloïdes ou acides contenus dans une matière minérale donnée, en grande partie à cause de l'obligation où l'on est presque toujours d'attaquer le minéral par des réactifs énergiques qui masquent les caractères distinctifs que posséderaient les sels de la solution, s'ils étaient simplement en solution aqueuse à l'état pur.

La seule façon pratique et sûre d'opérer consiste à prendre la liste des acides, et à rechercher successivement chacun d'eux, en essayant celles de leurs réactions caractéristiques que ne masquent pas les acides énergiques, ou que provoquent ceux-ci, et en commençant par les essais les plus simples.

Les essais par V. S. au chalumeau et au bec Bunsen ont pu à cet égard donner quelques renseignements ; mais pour la recherche des métalloïdes, ils servent plutôt de vérification aux déductions tirées des réactions par V. H.

Il est à noter que beaucoup d'acides étant volatils, les opérations de dissolution dans HCl, NO^3H, etc. ont pu en éliminer plusieurs (CO^2, H^2S, etc.), ou en modifier d'autres (a. hyposulfureux p. e.). Les fusions avec les réactifs oxydants ou l'action de l'E. R. ont pu en peroxyder (S changé en SO^4H^2, etc.) ; toutes les opérations préliminaires d'attaque faites pour obtenir des solutions, doivent donc être surveillées de très près à ce point de vue, de façon à ne laisser passer inaperçue aucune des circonstances susceptibles d'éliminer les métalloïdes pouvant exister dans la substance étudiée, ou de modifier leur état de combinaison.

Certains caractères sont plus nets avec la matière solide, notamment quand la substance contient un acide volatil; d'autres, au contraire, ne peuvent être mis en évidence que sur la dissolution. On doit donc faire des essais sur celle-ci, et sur la matière solide primitive (ou sur le résidu solide de l'évaporation à sec de la solution aqueuse, si tout ou partie du corps est sol. dans l'eau pure).

Nous admettrons que la substance ne contient pas de matières organiques en dehors des acides à fonction simple (formique, acétique ou oxalique) qui ne gênent pas. La calcination en tube bouché indique s'il y en a d'autres, par le résidu charbonneux qu'elles laissent et on les détruira au préalable par grillage.

Enfin nous supposerons, pour plus de généralité, que la substance peut contenir un acide minéral quelconque, naturel ou artificiel.

On doit vérifier avant tout, dans le cas où tout ou partie du corps s'est dissous dans l'eau, si la sol. aq. contient des chlorates. Pour cela on verse une goutte d'SO^4H^2 concentré dans 2 ou 3 cmc. de la liq. dans un tube à essai, et l'on observe s'il ne se forme pas du ClO^2 colorant le liq. en jaune et reconnaissable à son odeur suffocante. Si tel est le cas, il faut, sous peine d'explosion, éviter avec soin de faire agir des acides concentrés sur une qté un peu grande de la sol. ou du résidu solide.

On reconnaît du même coup tous les acides volatils qui se dégagent avec effervescence, si la liq. est concentrée, savoir :

L'a. *azoteux* (vapeurs nitreuses rutilantes) ;
L'a. *hypochloreux* (gaz jaune verdâtre à odeur de Cl) ;
L'a. *sulfureux* (gaz à odeur de soufre brûlé) ;
L'a. *hyposulfureux* (gaz de même odeur, et en plus, dépôt de soufre) ;
L'a. *sulfhydrique* (gaz à odeur d'œufs pourris, combustible, dégageant en brûlant l'odeur de SO^2 ; noircit un papier imbibé d'acétate de Pb) ;
Les *polysulfures* (dégagement d'H^2S et dépôt de S) ;
L'a. *carbonique* (gaz inodore, troublant l'eau de chaux) ;
Comme ces gaz peuvent passer inaperçus, si la liq. est très étendue ou si les acides ont été détruits ou modifiés par les traitements préliminaires, il est bon de recommencer sur la matière solide primitive en versant quelques gouttes d'SO^4H^2 étendu sur la matière solide en poudre fine, placée au fond d'un tube à essai.
Enfin il peut arriver également que l'a. sulfurique versé dans la sol. aq. précipite un acide insoluble (SiO^2) ou un oxyde à fonction acide (SnO^2, MoO^3, etc.).

b. **Recherches sur la matière solide primitive ou sur le résidu de l'évaporation à sec des solutions aqueuses.** — On procède aux essais suivants :

1° On traite la matière par *SO^4H^2 concentré.*
La matière en poudre est placée au fond d'un tube à essai, et traitée par SO^4H^2 concentré en excès ; on ferme avec un bouchon muni d'un tube à dégagement, et l'on chauffe au besoin avec précaution, s'il n'y a pas de dégagement à froid.
Il se dégage un gaz :

1° Gaz fumant à l'air et incombustible :
L'a. *fluorhydrique*, gaz incolore et dépolissant le verre ;
L'a. *chlorhydrique*, incolore, sans action sur le verre, d'odeur suffocante ;
L'a. *iodhydrique*, coloré en brun violet par I libre, odeur spéciale ;
L'a. *bromhydrique*, coloré en rouge par Br libre, odeur spéciale ;
L'a. *azoteux*, formant des vapeurs rutilantes ;
L'a. *azotique*, incolore, sans action sur le verre, odeur acide ; par addition de tournure de cuivre, dégagement de vapeurs rutilantes.

2° Gaz ne fumant pas à l'air et incombustible :
L'a. *chlorique*, déjà dégagé à froid par SO^4H^2 étendu ;
L'a. *hypochloreux*, — — — —
L'a. *bromique*, gaz coloré en rouge orangé, mélange de Br et O ;
L'a. *sulfureux*, déjà dégagé à froid par SO^4H^2 étendu ;
L'a. *hyposulfureux*, — — — —
L'a. *hyposulfurique*, odeur sulfureuse à chaud seulement ;
L'a. *hypophosphoreux*, odeur sulfureuse à chaud seulement avec dépôt de soufre (par suite de la réduction de SO^4H^2) ;
L'a. *acétique*, odeur caractéristique piquante.

3° Gaz combustible :
L'a. *sulfhydrique*, déjà dégagé à froid par SO^4H^2 étendu ;
L'a. *sélénhydrique*, odeur de choux gâté, dépôt d'un enduit orangé de sélénium quand on allume le gaz, par suite de combustion incomplète ;
L'a. *tellurhydrique*, odeur de rave pourrie, dépôt d'un enduit noir dans les mêmes conditions ;
L'a. *cyanhydrique*, et autres acides du cyanogène (a. ferro — et ferricyanhydrique, sulfocyanique), odeur d'amandes amères, flamme violacée ;
L'a. *formique*, odeur caractéristique et CO combustible ;
L'a. *oxalique*, dégagement de CO et CO^2 inodores, troublant l'eau de chaux.

2° On recherche la présence du *soufre* par l'essai au bec Bunsen avec la baguette de charbon sodé (17 *b*).
3° On recherche l'*arsenic* par calcination en tube bouché avec $C + CO^3Na^2$; s'il y

a As, il se produit dans les parties froides du tube un anneau brun noir, que la chaleur déplace facilement.

4° On recherche l'a. *borique* par la coloration verte de la flamme du bec Bunsen, en portant dans la région B (17 *a*) une parcelle solide humectée d'SO^4H^2. Additionnées avec un mélange de 3 p. d'SO^4KH et 1 p. de CaF^2, les substances boriquées donnent une coloration verte encore plus vive. Il faut s'assurer qu'elle n'est due ni à Cu (pour cela ajouter NH^3 dans la sol.) ni à Ba (ajouter SO^4H^2 dans la sol.).

5° On recherche le *fluor* en chauffant doucement la matière avec SO^4H^2 concentré et du sable siliceux, dans un tube à essai muni d'un tube abducteur plongeant dans du mercure recouvert d'eau : les bulles d'SiF^4, en arrivant dans l'eau, donnent un dépôt de silice gélatineuse et l'eau contient SiF^4, 2HF dissous.

6° On recherche la *silice* en chauffant la matière en poudre avec $SO^4H^2 + CaF^2$ dans un creuset de platine, et plaçant au-dessus une baguette de verre mouillée sur laquelle SiF^4 dégagé vient produire le dépôt caractéristique de silice gélatineuse.

c) Recherches sur les dissolutions.

1° L'a. *azotique*, s'il y a eu une partie sol. dans l'eau pure, se caractérise dans cette sol. aq. par SO^4H^2 et SO^4Fe. On met au fond d'un tube à essai un cristal de vitriol vert, puis 2 à 3 cmc. de la dissolution, et on laisse glisser 1 ou 2 gouttes d'SO^4H^2 concentré le long du tube : il se produit une coloration brune plus ou moins foncée due à la formation du corps SO^4Fe,NO très instable et détruit par la moindre élévation de température ; le mode opératoire indiqué a pour but d'éviter l'échauffement de la liq. par SO^4H^2. Cette réaction, que donnent aussi les *azotites*, est masquée s'il y a en présence de l'a. chlorique, chromique ou iodhydrique ; elle n'est d'ailleurs pas très sensible, mais a sur d'autres réactions, qui seront indiquées à l'analyse des nitrates, l'avantage de ne se produire qu'avec ceux-ci.

2° L'a. *phosphorique* se reconnait par le molybdate d'amm. sursaturé d'NO^3H et additionné d'un peu de NO^3Am : en chauffant légèrement, on produit un pr. jaune de phosphomolybdate d'amm. Comme ce pr. est sol. dans l'a. phosphorique en excès, il faut verser goutte à goutte la solution dans le réactif molybdique.

3° Si l'essai par V. S. a révélé du soufre et que les acides n'ont dégagé ni H^2S ni SO^2, on doit avoir de l'a. *sulfurique* qu'on caractérise par le pr. blanc de SO^4Ba produit par $BaCl^2$ dans la liq. légèrement HCl.

4° Si l'essai par V. S. a révélé de l'arsenic, on caractérise : l'a. *arsénique* par le R. molybdique précédent qui donne à l'ébullition un pr. jaune d'arséniomolybdate, dans lequel, pour plus de sûreté, on recherche As par l'app. de Marsh (106 *b* 2°) ; l'a. *arsénieux*, par le pr. jaune que donne immédiatement H^2S en liq. HCl (si le pr. était jauné foncé ou rougeâtre, il contiendrait en outre des métaux qu'on séparerait comme on le verra plus loin (22 *a*).

5° On acidifie par NO^3H une certaine qté de la liq. (aqueuse mais non HCl) et ajoute NO^3Ag ; s'il ne se fait pas de pr. on est sûr qu'il n'y a pas HCl, HBr, HI ou HCy. S'il y a pr. on reconnait :

L'a. *chlorhydrique* par la grande solubilité de AgCl dans NH^3 étendu de 20 vol. d'eau ;

L'a. *bromhydrique* par l'eau de Cl et CS^2 qui dissout le Br mis en liberté, en se colorant en rouge ;

L'a. *iodhydrique*, par l'empois d'amidon et l'eau de Cl ajoutée goutte à goutte pour former l'iodure d'amidon de couleur bleue intense à froid ; celui-ci se décolore par un excès de Cl, ou par chauffage.

Il est nécessaire de recommencer ces réactions sur le résidu de la sol. évaporée à sec et calcinée au rouge, pour transformer les chlorates, bromates et iodates en chlorures, bromures et iodures.

L'a. *cyanhydrique* se reconnait après transformation en sulfocyanure : on neutralise au besoin la liq. par l'amm., ajoute Am^2S, évapore à sec dans un tube à essai, reprend par HCl et ajoute Fe^2Cl^6 ; il se produit une coloration rouge sang.

6° Les acides *ferro-*, *ferri-* et *sulfo-cyanhydrique*, sont caractérisés par Fe^2Cl^6 en liq. acidulée par HCl : l'a. *ferro-cyanhydrique* donne un pr. de bleu de Prusse, l'a. *ferri-* une coloration vert foncé (ainsi qu'un pr. bleu foncé avec SO^4Fe), et l'a. *sulfo-* une coloration rouge sang.

7° L'a. *phosphoreux* en sol. un peu amm. donne à chaud avec $(NO^3)^2Ba$ un pr. blanc, qui redissous par HCl et traité par SO^4H^2 et Zn, dégage PH^3.

Nota. — Il ne faut jamais se contenter d'un seul caractère, et vérifier chaque acide présumé par les réactions spéciales qui seront indiquées par la suite.

21. Recherche des métaux.

a. **Principes de leur répartition en groupes.** — Les opérations préliminaires ont conduit à une sol. HCl, NO^3H ou alcaline : on ramène tout au cas unique d'une sol. HCl en ajoutant au besoin HCl en excès, expulsant NO^3H par évaporation presque à sec, puis reprenant par HCl.

On admettra que SiO^2 a été déjà éliminé par évaporation à sec et reprise par HCl (pour WO^3, voir n° 142).

En dehors de HCl, il peut y avoir de l'a. phosphorique qui est gênant, mais dont il sera tenu compte ; les autres acides (SO^4H^2 p. e.) ne gênent pas, ou bien ont été soit expulsés, soit transformés par HCl.

Dans ces conditions, les métaux suivants sont précipités en liq. HCl : Ag et Hg (sels mercureux) complètement ; Pb et Tl, partiellement, s'ils sont en liq. concentrée ; SbOCl précipiterait aussi, si la liq. était peu acide.

S'il y a un pr. blanc, on le sépare, lave à l'eau froide, puis fait bouillir avec assez d'eau pour dissoudre $PbCl^2$ (et TlCl s'il y en a). AgCl et Hg^2Cl^2 restent insol. ; on traite par NH^3 qui dissout complètement AgCl, et donne avec Hg^2Cl^2 un sel complexe insol. noirâtre. Si l'on n'avait pas dissous tout le $PbCl^2$, son aspect ne serait pas modifié par NH^3.

Dans la sol. aq. de $PbCl^2$, on recherche les propriétés du Pb : pr. par SO^4H^2 en blanc, par H^2S en noir, etc. Dans la sol. amm. d'AgCl, on recherche Ag en saturant par NO^3H, et reprécipitant par HCl en liq. azotique (pr. blanc devenant violacé à la lumière solaire diffuse).

Le pr. noir de sel mercureux est dissous par l'E. R. qui le transforme en sel mercurique ; on évapore, étend d'eau et caractérise Hg par le pr. noir que donne H^2S en liq. acide, et l'insolubilité de ce pr. dans NO^3H bouillant, par le pr. jaune avec KOH, et par le dépôt grisâtre d'Hg sur lame de cuivre, devenant brillant par le frottement (amalgame de Cu).

(Pour Tl et Sb voir ces métaux.)

Revenons à la liq. HCl. La recherche méthodique des métaux repose sur l'emploi d'un très petit nombre de réactifs. On a proposé des méthodes variées suivant les recherches que l'on a le plus habituellement à faire ; toutes ont deux réactifs communs : l'*acide sulfhydrique* et le *sulfure d'ammonium* (ou de *sodium*).

Par H^2S on divise les métaux en deux grandes familles : les métaux précipitant par H^2S en liq. acide, et ceux qui ne précipitent pas.

Les sulfures précipités sont divisés en deux classes par le sulfure d'Am (ou de Na) qui dissout les uns (sulfures des métaux à fonction

acide qui donnent des *sulfosels*) et ne dissout pas les autres (sulfures des métaux à fonction basique).

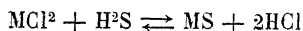
Les métaux qui n'ont pas été précipités par H^2S en sol. acide sont ceux dont les sulfures sont sol. soit dans les acides, soit dans l'eau. Au moyen de Am^2S, on subdivise à son tour cette famille en deux classes : celle des métaux précipitant par Am^2S, et celle des métaux qui ne précipitent pas.

Il y a ceci de remarquable que les quatre classes renferment chacune à peu près le même nombre de métaux, en ne considérant que les métaux d'une certaine importance :

1re classe. .	As, Sb, Sn, Au, Pt.
2e — . .	Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd.
3e — . .	Zn, Fe, Mn, Ni, Al, Cr.
4e — . .	Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na.

C'est cette circonstance, purement fortuite, qui donne une si grande valeur à la recherche analytique des métaux basée sur les propriétés des sulfures, et c'est pourquoi toutes les méthodes proposées débutent par cette classification.

Elle n'est d'ailleurs pas tranchée avec une rigueur absolue, puisque la précipitation des sels métalliques par H^2S est une réaction d'équilibre limitée par la réaction inverse, et que tous les sulfures métalliques récemment précipités sont plus ou moins sol. dans HCl suffisamment concentré, en s'aidant au besoin de la chaleur qui, éliminant H^2S, favorise l'action d'HCl. Aussi est-il absolument nécessaire, comme nous allons le montrer, d'opérer dans une liqueur d'acidité bien déterminée. L'équilibre :

$$MCl^2 + H^2S \rightleftarrows MS + 2HCl$$

est en effet régi par la loi générale (9 *a*) :

$$\frac{C^{i}_{MCl^2} \times C^{i'}_{H^2S}}{C^{2i''}_{HCl}} = k.$$

Considérons tout d'abord une sol. *neutre* d'un chlorure, sans HCl en excès. La précipitation du métal par H^2S pourra être totale si la concentration $C^{i}_{MCl^2}$ peut devenir infiniment petite. La concentration d'HCl est limitée à celle qui correspond à la concentration initiale du chlorure; par conséquent, pour que $C^{i}_{MCl^2}$ puisse tendre vers zéro (pr. complet), il faut que $C^{i'}_{H^2S}$ puisse prendre une valeur considérable, de façon que le premier membre de l'équation garde la valeur finie de

la constante *k*. Plus *k* est grand, plus C''_{H^2S} doit être considérable pour que la précipitation soit complète.

Mais la concentration d'H^2S ne peut croître à notre gré : elle a un maximum vite atteint qui est celui de la solubilité d'H^2S dans l'eau à la pression atmosphérique (3 vol. à 15°, soit $0^{mol}13$ par litre), parce qu'on ne peut faire pratiquement de précipités par H^2S qu'en vase ouvert, ou sous une pression de quelques cm. d'eau tout au plus. Si donc on part d'une sol. neutre d'un chlorure déterminé, le seul moyen que l'on ait de faire croître la concentration d'H^2S par rapport à celle du chlorure, est d'opérer en sol. *très étendue*.

La constante *k* a une valeur très faible pour les métaux précieux et croît régulièrement en se rapprochant des métaux alcalins; sa valeur est d'environ 4 pour le zinc, plus élevée avec le fer, beaucoup plus grande encore pour Mn. Il en résulte qu'en *liqueur neutre très étendue* de chlorures, on peut précipiter complètement Zn par H^2S ; Fe, Ni, Co donnent des louches noirs ou grisâtres, et la limite des métaux non précipitables par H^2S descend ainsi jusqu'à Mn exclusivement.

Prenons maintenant une liq. avec *excès* d'HCl. Si l'on fait croître progressivement la concentration d'HCl, on peut alors contrebalancer de plus en plus l'action d'H^2S même au maximum de concentration, et empêcher ainsi la précipitation non seulement de Zn, Fe, Ni et Co, mais encore de Cd, Bi, Pb, Sb et Sn.

C'est pourquoi on doit employer des liq. d'une teneur bien déterminée en HCl pour faire la subdivision en deux groupes, l'un précipitable par H^2S en sol. HCl, l'autre non précipitable. Avec 10 p. 100 en vol. d'HCl concentré et en opérant *à froid,* la coupure se fait au zinc qui reste en solution, et dont seulement des traces sont entraînées avec les sulfures des classes du cuivre et de l'étain.

Mêmes observations pour les sulfures sol. dans Am^2S : Pt et Cu sont à la limite des deux classes ; il reste presque toujours un peu de Pt non dissous, et il passe toujours des traces de Cu en sol. (avec ce dernier Na^2S est préférable, car il ne redissout pas CuS).

Sous réserve de ces traces de métaux à la limite de chaque classe, la subdivision des métaux en 4 classes par H^2S et Am^2S est assez rigoureuse, en se plaçant dans des conditions de concentration bien déterminées, pour qu'elle serve aussi de base à la séparation quantitative des métaux.

On peut pousser avantageusement la subdivision un peu plus loin au moyen de quelques autres réactifs. Là les méthodes s'écartent notablement les unes des autres suivant que l'on a à étudier des com-

Répartition des métaux en 4 classes et 7 groupes

1re CLASSE

Métaux précipitant par H^2S en liq. HCl; sulfures solubles dans Am^2S.

Groupe	Métaux.	Couleur du Pr.
1er groupe	Arsenic	Jaune.
	Antimoine	Orangé.
	Etain — Composés stanneux	Brun.
	Etain — Composés stanniques	Jaune sale.
	[[Germanium]]	Blanc.
	[Molybdène]	Brun foncé.
	[[Sélénium]]	Orangé.
	[[Tellure]]	Noir.
	Or (sulfure diff^t soluble)	Brun noir.
	Platine —	Brun noir.
	[Iridium] —	Brun noir.

2e CLASSE

Métaux précipitant par H^2S en liq. HCl; sulfures insolubles dans Am^2S.

Groupe	Métaux.	Couleur du Pr.
2e groupe	Argent	Noir.
	Mercure	Noir.
	Plomb	Noir.
	Bismuth	Brun foncé.
	Cuivre	Noir ou brun noir.
	[Cadmium]	Jaune vif.
	Zinc (pr. partiel)	Blanc.
	[[Palladium]], [[Osmium]], [[Ruthénium]], [[Rhodium]]	Noir ou brun noir.

NOTA. — Les métaux *rares* sont entre crochets [ ]; *très rares* entre doubles crochets [[ ]].

par H^2S, Am^2S, citrate et carbonate d'ammoniaque.

3e CLASSE

Métaux ne précipitant pas par H^2S en liq. HCl; précipitant par Am^2S.

Groupe	Caractère	Métaux.	Couleur du Pr.
3e groupe.	Sulfures non précipités au début par Am^2S à cause de la formation immédiate de sulfosel; sulfures se précipitant par addition d'HCl qui décompose le sulfosel	Tungstène . .	Brun noir.
		[Vanadium] .	Brun.
4e groupe.	Le précipité (sulfure) ne se redissout pas dans le citrate d'ammoniaque additionné d'H^2S	Fer	Noir.
		Manganèse. .	Jaune rosé.
		Cobalt. . . .	Noir.
		Nickel	Noir.
		Zinc.	Blanc.
		[[Indium]] . .	Blanc.
		[[Thallium]] .	Noir.
		[Uranium] . .	Brun noir.
5e groupe.	Le précipité par Am^2S, formé d'oxyde hydraté, se redissout dans le citrate d'ammoniaque	Aluminium. .	Blanc.
		Chrome . . .	Gris verdâtre.
		[Titane] . . .	Blanc.
		[Glucinium] .	Blanc.
		[[Tantale, Niobium, Gallium]] [[(GaS), Zirconium, Thorium,]] [[Yttrium, Cérium, Néodyme,]] [[Praséodyme, Lanthane, etc.]].	

4e CLASSE

Métaux ne précipitant ni par H^2S, ni par Am^2S.

Groupe	Caractère	Métaux.
6e groupe.	La liqueur [contenant AmCl] est traitée par CO^3Am^2 et chauffée à 70° : il se fait un précipité *blanc*	Baryum.
		Strontium.
		Calcium.
7e groupe.	Même traitement : aucun précipité.	Magnésium.
		[Lithium].
		Sodium.
		Potassium.
		[[Rubidium]].
		[[Cœsium]].
		Ammonium.

posés artificiels (produits pharmaceutiques p. e.) où les éléments les plus divers peuvent être associés, ou au contraire des composés minéraux naturels et des produits métallurgiques qui excluent forcément certains groupements de corps.

C'est en se plaçant à ce dernier point de vue qu'on peut (Carnot, t. I, p. 230) classer tous les métaux en 7 groupes, au moyen des quatre réactifs suivants :

H^2S — Am^2S — Citrate d'ammoniaque — Carbonate d'ammoniaque.

Cette méthode, d'une application tout à fait générale pour les minéraux et produits métallurgiques est celle que nous allons exposer et qui est résumée dans le tableau des pages 72-73.

b. **Opérations pour la répartition des métaux en 7 groupes.** — Nous allons voir tout d'abord comment avec ce très petit nombre de réactifs, on peut séparer tous les métaux en 7 groupes ; on examinera ensuite comment dans chaque groupe on peut caractériser chaque métal.

Comme on doit introduire de l'ammoniaque dans la sol. à un certain moment, on vérifie tout d'abord si la liq. primitive contient ou non des sels amm., en faisant bouillir une partie de la liq. avec un excès de chaux, qui produit une odeur caractéristique d'amm.

Cette vérification faite, on sature à froid la liq. HCl au 1/10 par H^2S arrivant bulle à bulle (tant que la liq. n'est pas saturée, la fiole bouchée avec le doigt et agitée produit une aspiration), et l'on continue le courant d'H^2S pendant 10 min. au moins, car certains sulfures (Sb^2S^3 p. e.) sont lents à précipiter, ou bien il se fait parfois des produits intermédiaires (chlorosulfures de Pb, Hg) qui ne sont détruits que par un courant d'H^2S prolongé.

Un grand nombre de corps oxygénés réduisent H^2S avec dépôt de soufre ; tels sont :

1° Les *acides oxygénés* suivants : a. azoteux, azotique, chlorique, iodique ;
2° Les *halogènes libres :* Cl, Br et I.
3° Les *sels ferriques :* $Fe^2Cl^6 + H^2S = 2FeCl^2 + 2HCl + S$.
4° Les *chromates :* $2CrO^3 + 3H^2S = Cr^2O^3 + 3H^2O + 3S$ (la liq. verdit).
5° Les *permanganates :* $Mn^2O^7 + 5H^2S = 2MnO + 5H^2O + 5S$ (il y a décoloration de la liq. rose).

C'est pour ce motif que si la liq. primitive est azotique, il faut la rendre *exclusivement chlorhydrique*, par concentrations réitérées avec HCl ajouté en excès. Si donc on a seulement un pr. blanc, on doit vérifier si c'est S ou non, en chauffant le pr. sur une lame de verre : S disparaît complètement en brûlant avec odeur de SO^2.

L'arsenic à l'état d'As^2O^5 et les métaux de la famille du platine précipitent très lentement à froid : il est donc bon, après avoir filtré, de reprendre le liq. clair, chauffer à 80° et refaire passer le courant d'H^2S.

On a donc un pr. A de sulfures et un liq. clair B. Les sulfures A, bien lavés à l'eau pure, sont mis en digestion avec Am^2S (ou Na^2S, si l'on croit avoir du Cu). Les sulfacides sont dissous et les sulfures basiques restent insol. ; on filtre et lave ceux-ci à l'eau pure, et réunit le liq. de lavage aux sulfosels.

On a ainsi séparé le 1er groupe du 2e. La liq. B contient les 5 autres groupes ; on la neutralise par NH^3 (ne pas trop dépasser la neutralisation) et l'additionne d'Am^2S fraîchement préparé (sinon, la saturer au préalable d'H^2S pour détruire le carbo-

nate d'amm. formé par le CO^2 de l'air) : on obtient ainsi un pr. C qui contient les métaux des 4e et 5e groupes, et une liq. D qui contient les métaux des 3e, 6e et 7e groupes.

S'il y avait de l'a. phosphorique, ou un acide analogue, le pr. C contiendrait aussi des métaux du 6e groupe et du Mg, précipités à l'état de phosphates par l'ammoniaque. Prenons d'abord le cas le plus simple où il n'y a dans la liq. B que des acides (HCl, NO^3H, etc.) donnant avec les métaux alcalino-terreux ou terreux des sels sol. dans l'amm.

Le pr. C contient alors les métaux du 4e groupe à l'état de sulfures et ceux du 5e à l'état d'hydrates métalliques, les sulfures correspondant à ceux-ci étant décomposés par l'eau en hydrates métalliques et H^2S (sauf le gallium qui est précipité a l'état de sulfure mais sol. dans le citrate d'amm.). Ce pr. est lavé sur filtre avec de l'eau (contenant H^2S pour éviter l'oxydation par l'air des sulfures), puis mis en digestion avec un grand excès d'une sol. neutre de citrate d'ammoniaque, bien exempt de carbonate d'amm., additionné d'un peu d'H^2S. Le citrate d'amm. dissout les hydrates des métaux du 5e groupe, et ne laisse insol. que les sulfures des métaux constituant le 4e groupe.

La liq. D contient les métaux de la 4e classe ; elle renferme aussi les sulfures de W et Va qui ont la particularité de se dissoudre instantanément dans Am^2S quand on verse celui-ci dans la liq. neutralisée, bien que ces sulfures n'aient pas été précipités par H^2S en liq. HCl. Il faut donc, avant toute chose, ajouter HCl à la liq. D pour décomposer ces sulfosels : les sulfures de W et Va, étant à fonction acide, ne se redissolvent pas dans HCl en excès. On a donc ainsi d'une part un pr. contenant les métaux du 3e groupe, d'autre part une liq. E contenant les métaux des 6e et 7e groupes.

On fait bouillir la liq. E pour expulser H^2S, additionne d'NH^4Cl si les opérations antérieures n'en ont pas déjà produit, puis de CO^3Am^2 et chauffe à 70° : les métaux du 6e groupe se précipitent à l'état de carbonates, et la liq. finale contient les métaux du 7e groupe, le magnésium étant maintenu en sol. par la présence d'NH^4Cl en excès.

Si la liq. B contient de l'a. phosphorique, il y a deux cas à considérer : ou bien il s'agit d'un phosphate naturel, et il y a alors assez de bases dans la liq. pour qu'en la traitant par NH^3 ou Am^2S tout l'a. phosphorique soit précipité à l'état de phosphate de ces bases insoluble ; ou bien il s'agit d'un phosphate artificiel pouvant laisser encore de l'a. phosphorique dans la liq. après le traitement par NH^3, mais alors la liq. D ne contient sûrement plus de métaux du 6e groupe ni de Mg.

1er cas. — Le pr. C renferme alors tout ou partie des métaux du 6e groupe et le Mg à l'état de phosphates. Le traitement au citrate dissout ces phosphates sauf celui de Mg : la liq. contient donc des phosphates du 6e groupe avec les métaux du 5e, et le pr. des sulfures du 4e groupe contient du phosphate amm. magnésien. On verra plus tard, en s'occupant spécialement des 4e et 5e groupes, comment on fait repasser les métaux alcalino-terreux et le Mg dans leurs groupes respectifs. Il n'y a pas de modifications pour le traitement de la liq. D.

2e cas. — Le pr. C est traité comme dans le 1er cas. La liq. D qui contient seulement des métaux des 3e et 7e groupes est traitée comme précédemment par HCl pour précipiter W et Va, et l'on a une liq. E ne contenant plus que des métaux du 7e groupe. sans Mg, mais avec de l'a. phosphorique. Comme celui-ci gènerait pour la séparation des métaux du 7e groupe, on l'élimine comme il suit : la liq. débarrassée d'H^2S est additionnée de F^2Cl^6 en qté plus que suffisante pour pouvoir précipiter tout l'a. phosphorique à l'état de PO^4Fe (poids de Fe^2Cl^6 quadruple de P^2O^5). On sature presque par l'amm. puis ajoute un excès d'acétate d'amm. et fait bouillir : tout Fe^2O^3 est précipité avec P^2O^5, et l'on retombe sur une liq. acétique contenant les métaux du 7e groupe.

Ces différentes opérations se résument ainsi dans le tableau suivant :

Courant d'H^2S en liqueur à 10 p. 100 d'HCl :

<table>
<tr><td colspan="2">PRÉCIPITÉ A
(1re et 2e classes).
Ajouter un monosulfure alcalin.</td><td colspan="4">LIQUEUR B
(3e et 4e classes).
Neutraliser par l'amm., puis ajouter Am^2S.</td></tr>
<tr><td rowspan="3">PRÉCIPITÉ
2e groupe</td><td rowspan="3">LIQUEUR
1er groupe</td><td colspan="2">PRÉCIPITÉ C
4e et 5e groupes.
(Plus phosphates du 6e groupe et de Mg.)
—
Traiter par un grand excès de citrate d'amm.</td><td colspan="2">LIQUEUR D
3e, 6e et 7e groupes.
Traiter par HCl.</td></tr>
<tr><td>PRÉCIPITÉ
4e groupe
(Plus PO^4AmMg)</td><td>LIQUEUR
5e groupe
(Plus phosphates du 6e)</td><td rowspan="2">PRÉCIPITÉ
3e groupe</td><td rowspan="2">LIQUEUR E
6e et 7e groupes.
Faire bouillir pour expulser H^2S.
S'il n'y a pas de P^2O^5 en excès, traiter par AmCl et CO^3Am^2, et chauffer à 70°.

PRÉCIPITÉ : 6e groupe — LIQUEUR : 7e groupe

S'il y a P^2O^5 en excès, la liq. E contient seulement les métaux du 7e groupe; on se débarrasse de P^2O^5 par Fe^2Cl^6 et $C^2H^3O^2Am$ à l'ébullition.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Traitement spécial pour faire repasser Mg et les métaux du 6e groupe dans leurs groupes respectifs.</td></tr>
</table>

22. Séparation des métaux dans chaque groupe.

Reprenons maintenant les liq. ou pr. contenant seulement chacun des sept groupes, et voyons comment on peut dans chaque groupe caractériser chaque métal.

1er groupe. — On a en sol. de sulfosels les sulfures diversement colorés de :

Arsenic	[Sélénium]	Or
Antimoine	[Tellure]	Platine
Etain	Molybdène	[Iridium]
[Germanium].		

On décompose *à froid* la sol. des sulfosels par HCl dilué qu'on ajoute petit à petit en agitant et s'arrêtant quand il n'y a plus de dégagement d'H^2S; un grand

excès d'HCl redissoudrait plusieurs des sulfures. Les sulfures sont ainsi reprécipités avec du soufre laiteux qui n'empêche pas d'apprécier la couleur des sulfures. Si le pr. est clair (cas habituel) il y a seulement As, Sb et Sn, le protosulfure d'Sn brun noir se dissolvant seulement dans Am^2S polysulfuré et s'étant transformé en SnS^2 jaune. Il peut y avoir aussi du sélénium, ainsi que des traces de cuivre, si l'on a employé Am^2S au lieu de Na^2S (Cu produit une coloration brun rouge). Si le pr. est foncé, il y a Mo, Au ou Pt. Considérons d'abord le cas où il n'y a pas d'éléments rares.

Précipité clair : As, Sb, Sn. — On vérifie d'abord à l'app. de Marsh (106 *b*) s'il y a As ou Sb. On fait ensuite un essai au chalumeau des sulfures mélangés avec $CO^3Na^2 +$ KCy et chauffés sur le charbon : s'il se forme un globule métallique malléable, c'est Sn ; si l'on a une odeur alliacée, il y a As ; si l'on obtient un enduit blanc assez étendu, il y a Sb.

Si l'on a Sn seul, on achève de le caractériser en redissolvant le sulfure par HCl concentré bouillant, précipitant ensuite le métal par une lame de zinc dans la liq. refroidie, puis redissolvant la mousse d'Sn par HCl : on ajoute du chlorure d'or et voit s'il se forme au contact de l'air du pourpre de Cassius brun.

S'il y a As ou Sb avec Sn, il faut les séparer. Pour cela, on chauffe à 60° environ le mélange des sulfures dans HCl concentré étendu de son vol. d'eau : As^2S^3 reste insol. et l'on a en sol. Sn + Sb.

Le pr. d'As^2S^3 est redissous dans HCl avec un peu d'NO^3H, puis reprécipité par H^2S en liq. étendue froide : la couleur jaune citron est alors bien caractéristique d'As^2S^3. On achève de vérifier que c'est As, en traitant le pr. par NO^3H monohydraté, évaporant à sec, sursaturant par NH^3 puis traitant par la mixture magnésienne (AmCl + $MgCl^2$) qui donne un pr. cristallin blanc d'AsO^4AmMg, si As est en qté notable : ce pr. lavé se colore en rouge brique par une sol. d'NO^3Ag.

Dans la liq. HCl contenant Sn + Sb, on met une lame de zinc : Sb précipite en noir avec Sn. La mousse métallique est lavée et reprise par HCl concentré froid qui dissout Sn seul, qu'on achève de caractériser comme ci-dessus. Le résidu noir d'Sb est redissous par HCl et un peu d'NO^3H, puis la liq. étendue est traitée par H^2S : le pr. rouge orangé est alors caractéristique d'Sb. Si la liq. contient très peu d'Sn et Sb, il faut alors en faire la séparation par l'a. oxalique (316 *c*), comme pour les dosages quantitatifs.

Précipité foncé. — Si le pr. est foncé et la liq. des sulfosels jaune ou brun *clair*, il n'y a sûrement pas de Mo qui donne un sulfosel foncé, mais il peut y avoir, en outre de As, Sb et Sn, de l'Au, Pt ou Ir (et aussi Cu si l'on a employé Am^2S pour former les sulfosels).

Pour le Cu, s'il y en a, il est inutile de s'en occuper, car on le retrouvera dans les métaux du 2e groupe en qté bien plus considérable, et il ne gêne pas pour les opérations ultérieures. Les sulfures sont traités comme ci-dessus par HCl au 1/2 chaud : Au, Pt et Ir restent insol. avec As, tandis que Sb et Sn passent dans la liq. où on les recherche comme précédemment.

Les sulfures restés insol. dans HCl sont traités par CO^3Am^2 qui dissout seulement As^2S^3 : dans cette sol. acidifiée par HCl on reprécipite As par H^2S, et on achève de caractériser As sur le pr. comme ci-dessus.

Les sulfures insol. dans CO^3Am^2, d'Au, Pt et Ir, sont dissous dans l'E. R. : on évapore à sec à l'étuve pour éliminer l'excès d'acide, reprend par l'eau et divise en deux parties la sol. des chlorures : dans l'une on ajoute de l'a. oxalique et fait bouillir pour précipiter l'Au seul, dans l'autre on ajoute AmCl et de l'alcool, qui précipitent le Pt sous forme de $PtCl^6Am^2$ jaune. Dans ce pr. de chloroplatinate on recherche l'Ir si le pr. est de couleur foncée, comme il sera dit au platine (339). S'il y a très peu de Pt, on ajoute à la sol. de chlorure évaporée presque à sec une goutte de KI qui donne avec $PtCl^4$ une coloration rouge foncé.

Si, le pr. étant foncé, la liq. des sulfosels est *brun foncé*, il y a du molybdène. On reprend alors les sulfures par HCl un peu azotique, évapore à sec, redissout dans HCl étendu et plonge dans le liq. une lame de zinc. S'il y a du Mo, le liq. devient brun vert, puis bleu foncé : As, Sn et Sb sont d'ailleurs précipités par Zn, tandis que Mo reste dans la sol. où l'on peut le caractériser par d'autres réactions. Si au

lieu de dissoudre le résidu par HCl, on le dissout dans NO^3H puis qu'on ajoute du nitrate d'amm. et quelques gouttes de phosphate de soude très dilué, et chauffe vers 60°, on a un pr. jaune de phosphomolybdate d'amm. (éviter un excès de phosphate, le phosphomolybdate étant sol. dans l'a. phosphorique).

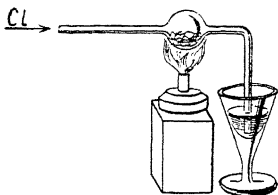



Fig. 23.

Dans le cas où l'on pense avoir tous les métaux du 1er groupe réunis ensemble, le mieux est de placer les sulfures desséchés dans un tube coudé à boule (fig. 23), et de les chauffer au R. S. dans un courant de chlore sec, en recueillant dans l'eau les chlorures volatils de As, Sb, Sn et Mo ; il reste dans la boule $AuCl^3$ et $PtCl^4$. On met dans la liq. une lame de zinc qui la colore en bleu s'il y a Mo, et précipite As, Sn et Sb, ce qui fait rentrer dans les cas précédents.

Éléments très rares. — Si l'on croit possible la présence de Se et Te, qui précipitent par H^2S comme des métaux, on dissout le pr. des sulfures par HCl un peu azotique, évapore à sec, reprend par HCl, traite par SO^2 ou du bisulfite de soude, et chauffe : Se et Te précipitent, Se en rouge noircissant par l'ébullition, Te en noir avec coloration bleue passagère de la liq. Se brûle avec une odeur désagréable de choux et des fumées blanches, Te avec une odeur de raifort et un dépôt blanc. S'il y a de l'or, comme il précipite aussi par SO^2 à chaud, il faut commencer par une séparation au moyen du chlore comme ci-dessus (Se et Te sont volatilisés). Les réactions de Se et Te par SO^2 ne sont pas gênées par As, Mo, Sn et Sb.

Le germanium, extrêmement rare, suit Sb et s'en distingue parce qu'il précipite en blanc dans une sol. HCl très acide ; ce pr. est sol. dans l'eau et ne reprécipite pas par H^2S en sol. diluée peu acide. Pour le séparer de Sb, on ajoute de l'a. tartrique, étend de beaucoup d'eau, précipite Sb seul par H^2S, évapore le filtrat, l'acidifie fortement par HCl et précipite alors par H^2S le germanium.

On verra d'ailleurs en étudiant Se, Te et Ge que la recherche de ces éléments par V. S. au chalumeau est plus simple que la recherche par V. H.

2e groupe. — Les sulfures précipités par H^2S en liq. acide et insol. dans Am^2S peuvent contenir les métaux suivants :

Argent	Cadmium	[Palladium]
Mercure	Zinc (partiel)	[Osmium]
Plomb		[Ruthénium]
Bismuth		[Rhodium]
Cuivre		Platine (traces)

Si l'on est parti d'une liq. HCl, l'Ag, le Hg (au minimum) et le Pb sont déjà précipités et caractérisés; si la liq. avait été seulement azotique, ils se trouveraient avec les autres sulfures : on admettra pour plus de généralité que ceux-ci en renferment. Comme tous ces sulfures sont bruns ou noirs, sauf ceux de Cd et de Zn, si le pr. est seulement blanc, on a Zn seul, s'il est jaune, Cd; si le pr. est noir ou foncé, il y a certainement quelques-uns des autres métaux, mais il peut y avoir aussi Zn ou Cd dont les couleurs sont masquées par les sulfures foncés.

Après lavage à l'eau chaude contenant un peu de H^2S, les sulfures sont attaqués à l'ébullition par de l'a. azotique étendu de son vol. d'eau. Restent *insolubles* : HgS avec un peu de SO^4Pb, et les sulfures de Ru et Rh avec un peu de Pt (PtS^2 se dissolvant très lentement dans Am^2S, et ayant pu échapper en partie à la redissolution par Am^2S des sulfures du 1er groupe). Sont *solubles* à l'état d'azotates : Ag, Pb, Bi, Cu, Cd, Zn, Pd et Os (à l'état d'a. osmique).

Laissons d'abord de côté les métaux de la famille du platine, très rares, et supposons qu'on ait seulement en sol. : Ag, Pb, Bi, Cu, Cd et Zn. On ajoute quelques

gouttes d'HCl : Ag précipite et l'on filtre. On caractérise Ag par la solubilité d'AgCl dans NH^3 et son insolubilité dans NO^3H. Le filtrat d'AgCl est saturé par SO^4H^2 : Pb précipite; on filtre SO^4Pb, le redissout dans le tartrate d'amm. et caractérise Pb par CrO^4K^2 qui le précipite en jaune. Dans le filtrat de Pb, on ajoute NH^3 en grand excès : Bi précipite seul, et on vérifie sa présence dans le pr. en le redissolvant par un peu d'HCl, et constatant que cette sol. précipite du BiOCl blanc par un grand excès d'eau.

Il reste en sol. ammoniacale Cu, Cd et Zn. S'il y a Cu, la sol. est bleue; dans ce cas, on ajoute un peu d'SO^4H^2, évapore jusqu'à fumées blanches d'SO^4H^2 pour éliminer NO^3H, étend d'eau, chauffe et verse dans la liq. bouillante de l'hypo. goutte à goutte : Cu précipite entièrement à l'état de Cu^2S noir, tandis que Cd et Zn restent en sol., en ayant soin de ne pas saturer tout l'a. sulfurique par l'hypo. et en s'arrêtant dès que celui-ci ne donne plus qu'un pr. blanc laiteux de soufre. Cu^2S est filtré et lavé à l'eau bouillante, redissous par l'E. R., et sur la sol. on caractérise Cu par l'amm., par la pr. de Cu rouge avec une lame de Fe en liq. HCl, etc.

Le filtrat de Cu^2S est additionné d'un excès d'oxalate d'amm. pour saturer SO^4H^2, et dans la liq. bouillante on verse de l'hypo. en excès : Cd précipite en jaune et Zn reste en sol. On filtre pour séparer CdS, rend le filtrat ammoniacal pour saturer les a. oxalique et sulfureux, réacidifie par l'a. acétique et traite par un courant d'H^2S qui précipite Zn en blanc.

Pd et Os, s'il y en avait, seraient dans la sol. azotique, contenant en outre un peu d'HCl et d'SO^4H^2, après la pr. de Ag et Pb. Dans la liq. faiblement acide, on verse KCy qui précipite seulement Bi et Pd. Ces cyanures sont transformés en chlorures par évaporation à sec avec HCl, et l'on reprend par beaucoup d'eau qui précipite Bi seul; puis dans la liq. claire on verse un peu de KI qui donne avec Pd un pr. noir sol. en brun rouge foncé dans un excès de KI. S'il y avait Os, on s'en serait aperçu aux vapeurs d'a. osmique dégagées pendant l'ébullition de la liq. azotique pour séparer HgS. Enfin dans la liq. contenant HCy on ajoute HCl en excès et fait bouillir pour détruire les cyanures, puis continue la recherche de Cu, Cd et Zn comme ci-dessus.

Revenons au pr. insol. contenant HgS avec un peu de SO^4Pb et les sulfures de Rh, Ru et Pt.

Le pr. desséché est chauffé dans un tube à essai : HgS se volatilise avec du soufre et se redépose dans les parties froides du tube sous forme d'anneau noir. On sépare cette partie du tube, dissout HgS dans l'E. R., étend d'eau et caractérise Hg soit par une lame de cuivre (formation d'amalgame) soit par KOH (pr. jaune d'HgO).

Le résidu contient SO^4Pb et éventuellement les sulfures de Rh, Ru et Pt. On dissout SO^4Pb dans le tartrate d'amm. ammoniacal, et dans le résidu, contenant les métaux rares, on fait leur recherche et leur séparation par les méthodes qui seront exposées à propos de ces métaux (339 *c*). Comme Ru et Rh sont extrêmement rares, on peut se contenter en général de redissoudre les sulfures par l'E. R. et de précipiter Pt par AmCl.

Nota. — Si l'on n'a aucun métal rare dans les sulfures du 2e groupe, on peut simplifier les recherches en reprenant ces sulfures par HCl au 1/2, bouillant, à l'abri de l'air, qui dissout les sulfures de Pb, Bi et Cd et laisse insol. ceux de Cu et Hg.

3e groupe. — Ce groupe comprend le tungstène et le vanadium, que l'on a sous forme de pr. bruns ou noirs de sulfures mélangés de soufre.

On les lave et chauffe avec HCl légèrement azotique : W passe à l'état d'a. tungstique jaune WO^3 insol. dans HCl, et Va se dissout.

On redissout WO^3 dans l'ammoniaque, évapore, sursature par HCl et traite par une lame de zinc qui donne une coloration bleue due à un oxyde inférieur du W.

La sol. d'a. vanadique est traitée par NH^3 puis portée à l'ébullition : on précipite

ainsi de l'uranate d'amm. s'il y a eu Ur entraîné avec les sulfures de W et Va. La sol de vanadate d'amm. est évaporée pour chasser l'excès d'amm. ; sur une portion on essaie la réaction du tannin qui donne une coloration bleue ou noire : dans une autre, acidulée pas NO^3H, on verse de l'eau oxygénée qui donne avec Va une coloration rouge (a. pervanadique).

4e groupe. — On a à l'état de sulfures, non redissous par le citrate d'ammoniaque, les métaux suivants (avec du phosphate amm. magnésien, si la matière contient de l'a. phosphorique avec MgO) :

Fer	[Indium]
Manganèse	[Thallium]
Cobalt	
Nickel	[Uranium]
Zinc	

Le pr. de sulfures est traité à froid par HCl étendu de 2 vol. d'eau et saturé d'H^2S : dans ces conditions CoS et NiS restent à peu près complètement insol. (200) et il n'en passe que des traces en sol. avec les autres métaux.

CoS et NiS sont lavés, redissous par HCl légèrement azotique et il faut procéder à la séparation, assez difficile, de ces deux métaux doués de propriétés très voisines ; voici quelques réactions caractéristiques, dans le cas d'un seul des métaux en sol. :

1° On ajoute de l'ammoniaque en excès qui dissout les hydrates de Ni et Co : si la liq. est franchement bleue, il y a Ni seul ; si elle est franchement brune, il y a Co seul.

2° A la liq. neutralisée par NaOH, on ajoute un grand excès de Na^2S *bien blanc :* si la liq. devient brune, il y a du Ni (si le sulfure alcalin est *jaune*, Co donne la même coloration).

3° A la liq. acide, on ajoute AmCl puis NH^3 en grand excès et du ferricyanure de K : Co donne une liq. rouge, et Ni rien.

4° Au chalumeau avec les perles de borax, Co donne une coloration bleue très vive, Ni une coloration grise qui ne masque pas celle du Co.

[Pour la séparation de Ni et Co, voir au Nickel (249) les méthodes spéciales].

La sol. HCl et H^2S des autres métaux est chauffée pour expulser H^2S, refroidie, additionnée ensuite d'eau oxygénée, puis d'NH^3 en excès et rechauffée : après quelques min. d'ébullition, on a un pr. complet de Fe^2O^3 et MnO^2, avec Ur et In, et éventuellement du phosphate amm. magnésien ; Zn et Tl restent en sol. avec des traces de Ni et Co.

La sol. de Zn est rendue fortement acétique. Si l'on soupçonne la présence de Tl par un essai antérieur au bec Bunsen (flamme verte), on le précipite alors par KI et avec ce pr. on essaie la coloration au bec Bunsen. Dans la liq. acétique on précipite ZnS blanc par un courant d'H^2S ; à froid, en liq. très acétique les traces de Ni et Co ne précipitent pas ou colorent à peine ZnS en gris. On grille ZnS pour avoir ZnO, jaune à chaud, blanc à froid, donnant au chalumeau avec le nitrate de Co une matière verte, caractéristique du Zn.

Le pr. contenant Fe, Mn (Ur, In), et éventuellement PO^4AmMg, est soumis aux essais suivants. S'il peut y avoir PO^4AmMg, on traite le pr. par l'a. acétique étendu qui dissout celui-ci et la liq. est ajoutée à la sol. en citrate amm. des métaux du 5e groupe. Fe qui reste à l'état de Fe^2O^3 insol. couleur rouille, est reconnu en dissolvant par HCl une petite qté du pr. et additionnant une moitié du liq. de sulfocyanure (coloration rouge sang) et l'autre moitié de ferrocyanure de K (pr. de bleu de Prusse).

On recherche le Mn par V. S. dans le pr. en en chauffant une portion au rouge sombre en capsule de porcelaine avec CO^3Na^2, KOH et un peu de nitre : Mn colore la masse en vert, et en reprenant celle-ci par une sol. de KOH, on a un liq. vert devenant rose par les acides (caméléon).

Pour rechercher Ur et In, on dissout le plus possible du pr. (à cause de leur rareté) dans HCl, ajoute à froid un grand excès de CO^3Am^2 qui précipite Fe et Mn, tandis que Ur et In restent en sol. A la sol. on ajoute Am^2S qui précipite In en blanc [sulfhydrate de sulfure jaunissant par l'a. acétique dans lequel on caractérise In au spectroscope (260)] : grâce à l'excès de CO^3Am^2, l'Ur reste en sol.

La sol. brun foncé d'Ur est sursaturée d'HCl et bouillie ; puis on ajoute un peu d'NO^3H pour peroxyder Ur, sursature par NH^3 et fait bouillir : on obtient un pr. jaune d'uranate d'amm. qui dissous dans HCl, donne avec le ferrocyanure de K un pr. rouge foncé.

5e groupe. — On a en sol. de citrate d'amm. les métaux suivants :

Aluminium	Tantale, Niobium, Zirconium,
Chrôme	Thorium, Cérium,
Titane	Néodyme, Praséodyme, Lanthane, etc.
Glucinium	Gallium.

La sol. peut contenir aussi, s'il y a PO^4H^3, des phosphates du 6e groupe et le PO^4AmMg précédemment rajouté.

Soit d'abord le cas, le plus habituel, où l'on a seulement Al, Cr et Ti avec les phosphates du 6e groupe et de Mg. On évapore le liq. à sec, calcine au rouge pour brûler la matière organique, mélange le résidu avec 4 p. de CO^3Na^2 sec additionné de 1/10 de nitre, pour achever la destruction des matières organiques et former CrO^3,et fond au rouge vif en creuset de platine. On maintient quelques min. à cette temp., laisse refroidir et reprend par une solution chaude de NaOH. On a en sol. des aluminate et chromate de Na, avec phosphate de Na. Reste insol. : le titanate de Na, avec des carbonates du 6e groupe (et de Mg si l'on a rajouté du PO^4AmMg).

Dans la sol. on reconnaît Cr en traitant la moitié du liq. par HCl qui rougit la sol. (le chromate neutre se transforme en bichromate), puis ajoutant goutte à goutte dans la liq. acide et froide de l'eau oxygénée diluée qui donne la coloration bleue fugitive de l'a. perchromique (195 *b*). On reconnaît Al dans l'autre moitié, en rendant la liq. faiblement azotique et ajoutant du phosphate et de l'acétate de Na qui, à l'ébullition, précipitent PO^4Al blanc (Cr à l'état de CrO^3 ne précipite pas).

Le résidu insol. est repris par l'a. acétique étendu qui dissout les carbonates de Ba, Sr, Ca et Mg : on ajoute cette sol. à celle des métaux du 6e groupe déjà obtenue (métaux non précipités par H^2S ni Am^2S). Le titanate de soude resté insol. est fondu avec du bisulfate de K au rouge en creuset de platine, puis mis en sol. sulfurique froide comme il sera dit au titane (133) : Ti y est caractérisé par la coloration rouge que donne cette liq. avec l'eau oxygénée et la coloration violette qu'y produit une lame de zinc.

Cas du glucinium. — Accompagne l'Al, sans Ti, dans l'émeraude, avec de la silice et parfois des traces de Cr. Le résidu de la calcination de la liq. citrique est fondu avec CO^3Na^2, repris par HCl, etc. (129 *a* 2°) pour insolubiliser SiO^2 et avoir une sol. de chlorures : dans la liq. on fait la séparation habituelle d'Al et Gl (182).

Mélange de tous les métaux du 5e groupe. — Le problème est très complexe et ne peut être résolu qu'en appliquant à chaque espèce de minerai les méthodes de séparation qui seront indiquées à l'analyse des tantalites (137), monazites (190 *b*), etc. Nous indiquerons simplement ici la séparation en groupes :

On opère comme ci-dessus pour mettre Al et Cr en sol. alcaline ; le résidu contient tous les autres oxydes et les carbonates de Ba, Sr, Ca et Mg. On traite ce résidu par NO^3H, chauffe, évapore à sec, reprend par HCl, concentre presque à sec puis reprend par l'eau ; restent insol. : les a. titanique, niobique et tantalique. Dans la liq. on versé de l'amm. pure, exempte de carbonate, et fait bouillir : les métaux

alcalino-terreux et Mg restent en sol., et toutes les terres rares sont précipitées ensemble.

6e groupe. — Ce groupe comprend les métaux :

Baryum Strontium Calcium

que l'on a obtenus en sol. HCl et H^2S avec les métaux du 7e groupe, après précipitation des métaux du 3e groupe ; à cette sol. on a ajouté la liq. acétique provenant du traitement des métaux du 5e groupe et pouvant contenir Ba, Sr, Ca et Mg. On chauffe la liq. pour chasser H^2S et sépare au besoin le soufre qui s'est rassemblé.

La solution HCl et acétique, contenant les métaux des 6e et 7e groupes, est saturée par NH^3, additionnée de CO^3Am^2 et chauffée vers 70° pour décomposer les bicarbonates formés par le CO^2 provenant de l'action d'HCl sur CO^3Am^2 toujours contenu dans l'ammoniaque : on précipite ainsi les carbonates de Ba, Sr et Ca (celui de Mg reste en sol. à cause des sels amm. en excès formés dans la saturation des acides par NH^3). On a donc en sol. le Mg avec les métaux du 7e groupe.

Le pr. est redissous dans NO^3H étendu ; on évapore à sec et chauffe à 120° jusqu'à disparition de vapeurs acides, reprend par l'alcool absolu ou mieux par un mélange à vol. égaux d'alcool absolu et d'éther : l'azotate de Ca se dissout seul et on le caractérise dans cette liq. en ajoutant quelques gouttes d'a. sulfurique qui précipite SO^4Ca en blanc. Les nitrates de Ba et Sr sont redissous dans l'eau légèrement HCl, on ajoute de l'a. hydrofluosilicique puis un peu d'alcool qui précipitent Ba seul ; enfin dans le liq. on précipite Sr par quelques gouttes d'a. sulfurique.

Ces trois pr. sont caractéristiques. On contrôle la présence de Ca, Ba et Sr dans chacun d'eux en en prenant un peu au bout d'un fil de platine mouillé avec HCl et approchant de la flamme du Bunsen : Ca colore en rouge orangé, Ba en vert, et Sr en rouge carmin.

7e groupe. — On a les métaux du 7e groupe :

Magnésium	Potassium
[Lithium]	[[Rubidium]]
Sodium	[[Cœsium]]

à l'état de chlorures (ou de sulfates, si l'on est parti d'un minerai de sulfure ou de sulfate) avec de l'amm. et des sels amm. en excès : c'est pourquoi Am a dû être reconnu sur la liq. primitive avant tous les autres métaux.

Pour un essai approximatif, on peut se contenter de diviser la liq. en deux parties : dans l'une, on précipite Mg par un phosphate alcalin en liq. amm. ; dans l'autre, on recherche K, Na et Li par la coloration des flammes que ne modifie pas Mg. Pour des essais précis, il faut procéder comme ci-après à la séparation des métaux les uns des autres. L'a. sulfurique gênant pour cette séparation, il faut s'en débarrasser au préalable, après l'avoir reconnu, par $BaCl^2$ en liq. légèrement HCl ; pour cela on le précipite par un excès de $BaCl^2$, filtre SO^4Ba, puis ajoute NH^3 et CO^3Am^2 pour précipiter $BaCl^2$, chauffe à 70° et filtre : le liq. clair contient alors les métaux du 7e groupe à l'état de chlorures seulement, avec AmCl en excès.

Il faut les transformer en carbonates, pour pouvoir séparer CO^3Mg, insol. dans l'eau, des autres carbonates qui y sont sol. Pour cela on évapore le liq. à sec,

reprend le résidu par 4 fois son poids d'a. oxalique en sol., évapore à sec et recommence la même opération : il s'établit un équilibre chimique entre HCl et l'a. oxalique, mais comme HCl est volatil, on peut ainsi l'expulser par calcinations réitérées malgré la plus grande énergie de l'acide HCl, et transformer finalement les chlorures en oxalates. La seconde calcination un peu prolongée transforme les oxalates en carbonates alcalins et en MgO, le CO^3Mg se décomposant facilement.

On traite par l'eau bouillante qui laisse MgO insol. ; le résidu est dissous dans HCl, puis on sursature par NH^3 et précipite Mg par un phosphate alcalin. La sol. des carbonates alcalins est additionnée d'HCl et évaporée à sec pour obtenir des chlorures ; on reprend par l'alcool absolu et l'éther qui dissolvent LiCl seul : on évapore à sec la sol. de LiCl, reprend par quelques gouttes d'eau et essaie la coloration rouge intense du Li au bec Bunsen.

Les chlorures insol. dans le mélange d'alcool et d'éther sont dissous dans une petite qté d'eau, on ajoute un excès de $PtCl^4$, puis de l'alcool : NaCl reste dissous et les autres métaux alcalins sont précipités à l'état de chloroplatinates.

La sol. de NaCl, avec $PtCl^4$ en excès, est évaporée à sec et calcinée pour décomposer $PtCl^4$: on reprend par l'eau qui dissout seulement NaCl, dont on essaie la coloration au bec Bunsen.

Le chloroplatinate de K, avec Rb et Cs, est caractéristique de ces métaux si AmCl a été bien expulsé par calcination ; on peut en tout cas vérifier la présence de K par calcination, reprise par l'eau et essai au bec Bunsen pour coloration violette de la flamme (regardée à travers un prisme d'indigo pour arrêter les radiations jaunes du sodium que peut retenir encore K, et qui en tout cas existe dans les poussières de l'air).

Rb et Cs sont toujours en qté si minime par rapport à K qu'il n'y a pas lieu en général de les rechercher. Si l'on a une raison de croire à leur présence, le mieux est de les concentrer de la façon suivante : on fait bouillir le pr. de chloroplatinate avec une petite qté d'eau et l'on décante, en recommençant deux fois la même opération. Les chloroplatinates de Rb et Cs étant moins sol. que celui de K, se concentrent dans le résidu où l'on recherche Rb et Cs par le spectroscope (152).

Nota. — La méthode de recherche qualitative des métaux exposée ci-dessus nécessite l'emploi du citrate d'amm. dont l'élimination, nécessaire pour continuer les recherches des métaux des 5e, 6e et 7e groupes, entraîne des opérations fastidieuses de calcination prolongée exposant à des pertes si elles ne sont pas surveillées de très près. On peut simplifier beaucoup les opérations, quand on n'a pas à rechercher de terres rares ni de TiO^2, en se servant de la propriété que possède le mélange AmCl + NH^3 de maintenir en sol. les sels de Mn, Co, Ni et Zn, tandis que, en chauffant légèrement, Cr^2O^3, Fe^2O^3, Al^2O^3 et GlO sont entièrement précipités. Si donc on n'a que ces métaux comme corps des 4e et 5e groupes, il suffit, dans la liq. HCl d'où on a éliminé par H^2S les métaux des 1er, 2e et 3e groupes et chassé H^2S par la chaleur, d'ajouter NO^3H et de faire bouillir pour peroxyder le fer, additionner d'AmCl puis d'un excès d'ammoniaque et faire bouillir quelques instants : on a ainsi un pr. d'hydrates d'Al^2O^3, Fe^2O^3, Cr^2O^3 et GlO. On filtre ; le pr. est traité par KOH qui redissout les oxydes d'Al, Cr et Gl et laisse Fe^2O^3 insol. Le filtrat contenant Co, Ni, Zn et Mn avec les métaux alcalino-terreux et alcalins est traité comme on l'a vu au 4e groupe.

Cette méthode simplifiée est moins générale que celle au citrate, mais suffit dans la plupart des cas où les minerais ne contiennent pas d'éléments rares.

Réactifs. — Dans toutes les recherches qualitatives, il importe, à peu d'exceptions près, d'employer toujours des réactifs très purs pour ne pas introduire de corps additionnels pouvant masquer les réactions caractéristiques. Il faut donc s'assurer de la pureté de ses réactifs ; la façon de le faire sera indiquée dans l'étude spéciale de chaque corps simple, à propos duquel seront examinées les propriétés des composés servant soit à la détermination quantitative du corps, soit comme réactifs.

CHAPITRE III

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX D'ANALYSE QUANTITATIVE

23. Opérations préliminaires.

a. **Choix de l'échantillon.** — Il faut avant tout faire un choix judicieux de l'échantillon sur lequel on va opérer ; ce choix se fait d'après des procédés différents suivant qu'il s'agit d'une analyse minéralogique ou d'une analyse industrielle.

S'il s'agit de déterminer la composition d'une *espèce minéralogique*, on choisit, au besoin à la loupe, les cristaux les plus nets. Si la matière n'est pas homogène, on pulvérise et trie soit à la loupe, soit avec des liq. de densité appropriée, soit simplement par lévigation dans l'eau. Dans certains cas, on emploie l'eau pour enlever des sels solubles, des acides dilués pour les gangues facilement attaquables (calcaires p. e.), laissant une partie insol. ou difficilement attaquable comme résidu.

Dans les analyses industrielles le but est d'obtenir des *teneurs moyennes :* c'est donc le contraire des analyses minéralogiques. Pour obtenir une composition moyenne, le procédé à employer dépend de la qté sur laquelle on veut obtenir cette composition. Si l'on a seulement quelques centaines de grammes, on pulvérise le tout finement dans un mortier (porcelaine, fer ou agate suivant la dureté), mélange bien les différentes portions si la pulvérisation a dû être faite en plusieurs fois, et prélève le poids nécessaire pour l'analyse. Si l'on doit tamiser la matière pulvérisée pour l'amener à un degré de finesse déterminé, il faut faire passer à travers le tamis la totalité de l'échantillon broyé, sans quoi on risquerait de laisser sur le tamis la matière faisant la valeur du minerai (paillettes d'or et d'argent natifs, p. e.). Dans les laboratoires industriels, on se sert de moulins à broyer de dimensions plus ou moins considérables.

Si la matière est très dure, on la met dans un linge propre ou dans un papier, et on la fragmente à coups de marteau sur une enclume en petits morceaux qu'on peut ensuite broyer au mortier. On se sert au besoin pour les minéraux les plus durs (émeri, zircon, etc.) du mortier d'Abich. Ce mortier (fig. 24) se compose de trois pièces en acier : plateau circulaire P avec cavité cylindrique de 5 à 6 mm. de profondeur, manchon creux M de 24 mm. de diamètre pénétrant dans cette cavité, et cylindre massif C à frottement doux, avec tête sur laquelle on frappe avec un marteau. La matière à pulvériser est mise dans l'intérieur du manchon, puis on engage le cylindre C et on frappe à coups de marteau jusqu'à ce que la matière soit réduite en petits fragments qu'on passe ensuite au mortier de porcelaine, fer ou agate, après avoir enlevé à l'aimant les parcelles d'acier arrachées par la matière.

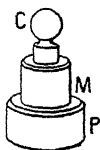



Fig. 24.

Si l'on a plusieurs kil. en fragments, on les étend sur une table et prélève des tranches parallèles, de même largeur, équidistantes, de façon à avoir quelques centaines de gr. qu'on broie ensuite au mortier.

Pour le minerai en tas, on opère de même par tranchées symétriques, de façon à obtenir plusieurs kil. qu'on traite comme ci-dessus.

Si le minerai est chargé sur wagons, on prélève les mêmes poids dans chaque wagon, et en fait un tas sur lequel on opère de même.

On ne peut en définitive indiquer d'autre règle générale que celle-ci : *diriger la prise d'essai de telle sorte qu'elle représente la moyenne de l'ensemble aussi exactement que possible.* On arrive ainsi à avoir une prise d'essai de quelques centaines de gr. ou quelques kil. sur lesquels on opère comme sur de petites qtés.

Si le minerai pulvérisé est formé de grains très inégaux par suite de l'inégale dureté de la gangue et du minerai, il est bon de séparer le gros du fin par tamisage, peser chaque catégorie, les analyser séparément et faire la moyenne arithmétique.

Pour les achats de minerais industriels, on prélève en général trois échantillons sur la prise d'essai moyenne : un pour l'essayeur de la mine, un pour l'essayeur de la fonderie, et le troisième, pour l'arbitre, en cas de contestations.

Pour les métaux et les alliages, on constitue des prises d'essai au moyen de copeaux provenant de forages faits en des points équidistants des lingots ou des plaques, et traversant autant que possible toute l'épaisseur de la masse pour éviter les erreurs que peut causer la liquation.

b. **Attaque du minerai ; choix des récipients.** — On a vu, à propos de l'analyse qualitative (19), les différents modes d'attaque par V. S. ou par V. H. des minerais métalliques : calcinations, fusions simples ou avec réactifs oxydants, réducteurs, chlorurants, alcalins, etc. ; dissolution dans les acides, les sol. alcalines, etc. Les mêmes procédés d'attaque servent pour l'analyse quantitative, mais là on doit se préoccuper tout particulièrement du choix du récipient le plus convenable à chaque mode d'attaque, car il importe avant tout que les réactifs employés soient sans action sur les parois du récipient, sans quoi les éléments de celui-ci viennent s'ajouter à ceux du minerai et fausser les résultats de l'analyse.

Ces attaques se font : pour les attaques par V. S, dans des capsules ou creusets en porcelaine, platine, argent, nickel ou fer ; pour les attaques par V. H. dans des récipients en verre, ou dans des capsules de platine ou de porcelaine. Voici les usages auxquels on doit réserver les appareils faits avec chacune de ces matières.

Attaques par voie sèche. — L'*argent* convient aux attaques par les alcalis caustiques, le nitre ou le bioxyde de sodium. Il fond à 957° et *l'on ne doit jamais le chauffer au rouge vif ;* comme KOH fond au-dessous du rouge naissant et le nitre à 306°, on peut obtenir des attaques en chauffant seulement au rouge sombre à l'entrée des moufles ou sur un bec Bunsen : on ne doit jamais chauffer les app. en argent dans un four à cuve où l'on ne peut surveiller leur température.

Le *fer* s'oxydant facilement, ne peut servir qu'aux fusions réductrices (fusions plombeuses par V. S.) ; on s'en sert aussi pour fusions oxydantes quand la pré-

sence de Fe^2O^3 ne gène pas (attaque des fers chromés par Na^2O^2 pour dosage de Cr seul).

Le *nickel* est attaqué par les acides, mais résiste bien aux alcalis caustiques ; il peut remplacer l'argent dans beaucoup de cas, étant moins cher et plus réfractaire (ne fond qu'à 1 500°).

Le *platine* est employé en creusets ou capsules. Les creusets sont munis de couvercles soit à bords rabattus (ils évitent mieux l'accès de l'air, mais sont souvent difficiles à ouvrir, ce qui en limite l'emploi), soit en forme d'assiette se prêtant bien aux attaques dans les moufles. Le platine est attaqué au rouge par les cendres du charbon, à cause de la présence de silicates et surtout de phosphates : aussi ne doit-on employer de creusets en platine dans les fours à cuve qu'entourés d'un autre creuset en terre réfractaire avec lit de magnésie interposé.

Le platine n'est pas attaqué par HF, HCl, SO^4H^2 ou NO^3H isolés : il est légèrement attaqué par le mélange $SO^4H^2 + NO^3H$, et rapidement dissous par l'E. R. : tout réactif donnant Cl ou Br libre doit être proscrit avec le platine. Le platine est en outre rapidement corrodé et percé :

1° Par le phosphore et les phosphates ou arséniates en présence de réducteurs comme C ou CO : *on ne doit donc jamais calciner de phosphates ou d'arséniates dans le platine, en présence de papier filtre ;*

2° Par les alcalis caustiques, le nitre en fusion ou les bioxydes alcalins, qui forment des platinates alcalins ;

3° Par le soufre et les sulfures métalliques, ou les sulfates avec C ou CO :

4° Par les métaux facilement fusibles (Zn, Pb, Bi, Sb) et aussi par les oxydes de Pb ou Bi en atmosphère réductrice.

Le platine convient bien pour les attaques par V. S. des silicates par CO^3Na^2 (feldspaths, verres non plombeux) et de certains minerais (rutile, niobites, etc.), par les bisulfates alcalins. On peut à la rigueur mélanger 1/5 au plus de nitre à CO^2Na^2 dans les attaques par V. S. sans que le platine soit sensiblement corrodé ; en sorte que l'on peut avec cette addition attaquer les verres plombeux par CO^3Na^2 en creuset de platine pour le dosage de SiO^2.

Le platine sert aussi pour les attaques des silicates par HF ou AmF en vue du dosage des alcalis.

La *porcelaine*, silicate d'Al^2O^3 et K^2O, est attaquée par HF et les fluorures, et, au rouge, par CO^3Na^2, le nitre et les alcalis ; elle ne convient donc pas pour les attaques de silicates par V. H. ou V. S.

Elle convient bien, en revanche, pour le chauffage de sulfures, phosphates, pour la réduction d'oxydes par C ou H. Il faut, avant de s'en servir pour les analyses, chauffer au rouge les creusets, capsules et couvercles en porcelaine, et les laisser ensuite refroidir lentement, pour éviter les fentes et projections de petits fragments quand on les rechauffe : cette précaution est surtout nécessaire si les appareils sont tarés d'avance.

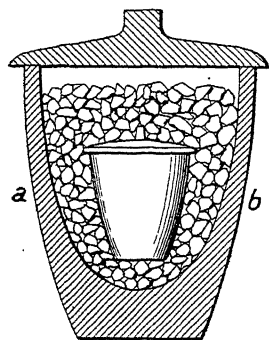



Fig. 25.

Pour les calcinations à l'abri de l'air, on se sert soit des creusets de Rose, précédemment décrits (19 *b*) avec courant de gaz approprié, soit de doubles creusets avec charbon intercalé (fig. 25) : on pose le creuset en porcelaine avec son couvercle sur un lit de charbon de bois menu tassé au fond d'un grand creuset en terre, puis on dispose des fragments plus gros, débarrassés de poussier par tamisage, autour du creuset et par-dessus le couvercle ; on chauffe le tout au rouge dans un four à cuve et laisse complètement refroidir dans le four même avant de retirer le creuset. On enlève avec une pince les charbons jusqu'en *ab* puis retire le creuset à la main.

Attaques par voie humide. — Le *platine* résiste à tous les réactifs de voie humide sauf l'eau régale, le chlore et le brome ; les lessives alcalines ne l'atta-

quent pas. C'est la meilleure matière pour la V. H., mais son emploi est très limité à cause de son prix élevé, et l'on se sert presque toujours de verre ou de porcelaine pour les attaques par V. H. : il est donc nécessaire de connaître très exactement l'effet sur ces matières des liqueurs employées dans les opérations usuelles d'analyse.

L'eau distillée bouillie longtemps ou évaporée à chaud dans des récipients en *verre* leur enlève une qté appréciable des éléments de celui-ci : SiO^2, CaO, K^2O ou Na^2O. L'attaque est moindre ou même nulle avec l'eau acidulée par HCl, NO^3H ou SO^4H^2 ; plus forte avec AmCl, considérable avec les lessives d'alcalis caustiques ou carbonatés.

Les vases en *porcelaine* ne cèdent presque rien à l'eau pure, davantage aux lessives alcalines, mais bien moins que le verre : voici les chiffres comparatifs des résidus solides obtenus par évaporation à sec dans un vase de platine des liq. suivants, maintenus longtemps au préalable à l'ébullition dans des ballons en verre de Bohême ou dans des capsules de porcelaine de Berlin (R. Frésenius) :

	RÉSIDU PAR LITRE.	
	Verre.	Porcelaine.
Eau pure	0gr,0140	0gr,0005
Eau à 1/10 HCl	0gr,0000	0gr,0047
Eau à 1/10 AmCl.	0gr,0397	0gr,0393
Eau à 1/10 $CO^3Na^2,10H^2O$	0gr,4500	0gr,0243 (SiO^2)

D'où les règles suivantes, *très importantes* en analyse :

1° On doit autant que possible ne doser SiO^2, CaO et les alcalis que sur des liq. n'ayant été chauffés que dans du platine : c'est une règle absolue pour les analyses précises d'eaux minérales.

2° Si l'on est obligé de faire des concentrations à chaud dans des vases en verre ou en porcelaine, on doit :

Concentrer les liq. acides dans le verre, et les liq. alcalins dans la porcelaine ;

S'interdire complètement le dosage des alcalis dans des liq. concentrés à chaud dans des vases de verre ou de porcelaine.

Il semblerait d'après cela que la précision des dosages est absolument illusoire à cause des éléments introduits par les récipients ; il n'en est heureusement rien pour les raisons suivantes. D'abord, dans beaucoup de cas, on peut tourner la difficulté en concentrant les liq. dans des capsules en platine de petite dimension, où l'on verse de temps en temps un peu du liq. conservé *froid* dans une fiole en verre ou une capsule de porcelaine. Ensuite, il est à noter que le plus souvent la dissolution d'un peu de matière du récipient ne gêne pas quand on opère uniquement sur des précipités produits au sein du liquide, dans lequel les silicates alcalins demeurent en sol. au même titre que les réactifs solubles employés au cours des opérations : il ne reste alors dans les pr. que la faible partie des silicates provenant de l'eau-mère mouillant à la fin le filtre et le précipité, et qu'un lavage répété élimine complètement. P. e. pour le dosage du soufre dans les sulfures, on est fréquemment obligé de faire passer un courant de Cl dans une lessive concentrée et bouillante de potasse tenant le sulfure en suspension ; on introduit ainsi dans la liq. beaucoup de silice du ballon sous forme de silicate alcalin, mais cela n'a pas d'inconvénients parce qu'après on saturera le liq. par HCl, ajoutera $BaCl^2$ pour précipiter l'a. sulfurique formé et la silice restée en sol. passera dans les liq. de lavage. Cette opération servira seulement à doser S, et les métaux seront obtenus par une méthode toute différente, où le ballon ne sera pas attaqué, parce qu'on n'opérera à chaud qu'en liq. acide.

La matière à analyser ayant été mise en solution et tous ses éléments reconnus

qualitativement, on passe alors au dosage des éléments par l'un des procédés généraux d'analyse quantitative mettant en jeu les principes théoriques étudiés dans le ch. I : procédés *gravimétriques* ou *pondéraux*, procédés *électrolytiques*, procédés *densimétriques*, procédés *colorimétriques* et procédés *volumétriques*. Nous allons passer en revue ces différents procédés en insistant sur le côté pratique des opérations ; on laissera de côté les procédés électrolytiques dont les modes opératoires ont été déjà suffisamment décrits (14 *c*).

PROCÉDÉS GRAVIMÉTRIQUES OU PONDÉRAUX

Leur but est d'obtenir le poids exact d'un précipité à composition définie. Les opérations successives que l'on a toujours à faire dans les méthodes pondérales sont : lavage du pr., dessiccation, calcination le cas échéant, et enfin pesée.

24. Lavage des précipités.

Il se fait par décantation ou par filtration, et souvent par les deux procédés.

a. ***Décantation***. — On opère ainsi : incliner lentement les vases (capsules ou ballons) pour ne pas remettre le pr. en suspension ; diriger le liq. au moyen d'une baguette de verre pour ne pas inonder le dessous du récipient. S'il y a quelque chose à doser dans le liq. on décante sur le filtre où l'on jettera à la fin le pr. ; on enduit le bord du récipient de vaseline ou de suif pour être sûr de ne rien perdre de la liq. par glissement sur les parois du vase contenant le liq. à décanter ; quand les décantations sont finies, rincer le ballon ou la capsule avec de l'eau pure pour tout entraîner, pr. et eau-mère, un nombre suffisant de fois (petites qtés d'eau chaque fois, et rinçages répétés). Si l'on doit aller très lentement sans incliner le ballon, décanter avec un siphon amorcé avec de l'eau pure.

b. ***Filtration***. — Comme corps filtrant on emploie le papier, et quelquefois l'amiante ou le coton de verre. Les filtres en papier sont en papier non collé fait avec des chiffons de fil ou de coton (papier Berzélius). Même fabriqués avec de la cellulose assez pure, ces filtres donnent un poids appréciable de cendres formées de silice, chaux, Fe^2O^3, Al^2O^3 et MgO (0,2 à 0,3 p. 100 du poids du papier, ce qui représente un poids de 5 mgr. environ pour un filtre ordinaire de petite dimension). Par des lavages aux acides on peut diminuer fortement le poids des cendres : si on lave à l'a. chlorhydrique étendu de 2 vol. d'eau, il ne reste guère plus que SiO^2 et le poids de cendres descend à 0,13 p. 100 du poids du papier ; si on lave avec HCl puis HF, SiO^2 est éliminée et les cendres ne représentent plus que 0,004 p. 100 du poids du papier. Ce sont les filtres lavés aux deux acides (filtres Schleicher) qu'on doit employer pour les dosages très précis : on a ainsi des poids de cendres tout à fait négligeables ($0^{mgr},15$ et $0^{mgr},35$ de cendres pour des diamètres de 9 et 15 cm.).

Si le poids des cendres n'est pas indiqué par le fabricant, on le détermine par calcination d'un paquet de 5 ou 10 filtres et l'on prend la moyenne.

Il faut employer de préférence de petits filtres ; en tout cas une fois en place dans l'entonnoir les bords de celui-ci doivent dépasser le filtre d'au moins 1 cm. pour que le lavage non seulement du précipité mais aussi du filtre soit complet.

Suivant les cas, on emploie les *filtres à plis* ou *sans plis*. Ceux-ci servent de préférence à retenir les pr. qui doivent être lavés avec soin et détachés du filtre pour la calcination, tandis que les filtres à plis s'emploient plutôt pour séparer les liq. à traiter ultérieurement, des pr. que l'on n'a pas à laver. Les filtres à plis

filtrent plus vite, toutes choses égales d'ailleurs que les filtres sans plis à cause de la plus grande surface libre d'écoulement du liq. et de sa plus facile évacuation.

Avec les filtres sans plis, il est quelquefois nécessaire d'activer le filtrage par *succion*. On se sert pour cela de la trompe à vide agissant sur des flacons spéciaux en verre épais (fig. 26). Un filtre ordinaire ne peut supporter sans crever une dépression de plus de 20 à 30 cm. d'eau; si l'on doit opérer avec une forte dépression, il faut alors employer des filtres renforcés en doublant la pointe avec un petit cône en platine fait avec un disque de 3 cm. de diamètre, ou avec un petit filtre en papier résistant.

Fig. 26.

Pour les pr. très fins qui traverseraient le papier, on peut employer un double filtre ou bien enduire les parois du filtre d'une bouillie de cellulose : pour cela, on dissout du papier filtre dans de l'eau régale bouillante, étend d'une grande qté d'eau qui précipite de la cellulose très fine qu'on lave, et dont on fait avec de l'eau pure une bouillie très claire qu'on verse dans le filtre dont les pores trop grands sont ainsi colmatés.

On fait aussi des filtres résistants pour pr. très fins (*ad retinenda difficillima*), de poids assez élevés et donnant beaucoup de cendres; aussi ne peut-on les employer que pour des pr. à ne pas conserver, ou bien comme filtres tarés. Ils peuvent également servir de doublage pour filtrer à la trompe.

Dans le cas où un pr. ne peut être calciné, il doit être pesé sur le filtre même à cause de l'impossibilité de bien le séparer du papier : il faut donc peser le filtre avant de s'en servir, le *tarer*, pour défalquer son poids du poids total. Le papier étant très hygroscopique, il est nécessaire de sécher le filtre exactement dans les mêmes conditions avant de le tarer, et avant la pesée finale.

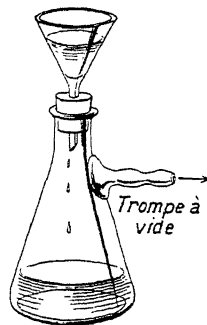
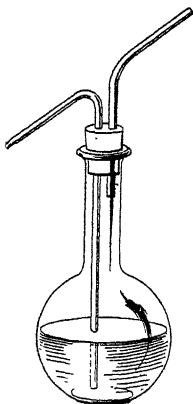
Les liq. de lavage pouvant dans beaucoup de cas influer sur le papier et modifier son poids, il est préférable d'opérer par la méthode des *filtres équilibrés*, plus rapide et plus sûre. Pour cela on prend deux filtres de même grandeur faits avec le même papier (le mieux est du papier lavé aux 2 acides) ; on les sèche ensemble à 100° ou 110°, les laisse refroidir dans l'exsiccateur et les met chacun dans un des plateaux d'une balance. On rogne avec des ciseaux les bords du filtre le plus lourd jusqu'à ce que les deux filtres s'équilibrent exactement, les place l'un dans l'autre, en mettant à l'intérieur celui qui se trouvait dans le plateau où l'on a l'habitude de mettre les corps à peser ; puis on filtre et lave comme d'ordinaire. Les deux filtres étant soumis aux mêmes lavages subissent les mêmes variations de poids, comme le prouve l'expérience. Après la dessiccation des filtres à 100/110°, on fait la pesée en replaçant chaque filtre dans le plateau correspondant de la balance, et l'on n'a pas ainsi à tenir compte du poids du filtre contenant le précipité.

Fig. 27.

On ne doit pas employer cette méthode pour les précipités qui traversent les filtres, sans quoi on alourdit le filtre extérieur de tout ce qui a traversé le filtre intérieur, et l'on commet une erreur *double* de cette perte. En cas de doute, on ne doit introduire le filtre à précipité dans l'autre, qu'après avoir commencé la filtration et s'être assuré que le liq. passe clair.

Le *lavage du filtre* s'opère avec une *fiole à jet* ou *pissette* (fig. 27). Il faut toujours attendre que le liq, soit bien égoutté pour recommencer le lavage. En règle générale pour filtrer et laver un précipité, on doit :

1° Décanter comme on l'a vu plus haut le liquide clair (eau-mère) sur le filtre ;

2° Verser d'un seul coup, si possible, tout ce qui reste de liq. avec le pr. ; si l'on craint que le liq. passe trouble, changer de vase récepteur à ce moment et

repasser deux ou trois fois le liq. trouble sur le filtre jusqu'à ce qu'il passe clair;

3° Laver le pr. sur le filtre d'abord avec de l'eau pure ayant servi à rincer le ballon contenant le pr. et l'eau-mère (3 ou 4 fois avec peu d'eau chaque fois pour ne pas augmenter inutilement le vol. du liq. s'il doit resservir) :

4° Laver enfin avec la fiole à jet (au besoin avec de l'eau chaude ou avec des sol. empêchant le pr. de traverser le filtre) ; promener circulairement le jet de la pissette sur les bords du filtre pour ramener toujours au fond de l'entonnoir l'eau-mère et le pr. déposé sur les parois du filtre.

Dans un certain nombre de cas, on ne peut pas employer le papier pour la filtration parce qu'il serait attaqué et percé par les réactifs (acides ou alcalis concentrés, permanganate, etc.) : on emploie alors des corps inattaquables tels que l'*amiante* ou le *coton de verre*.

Pour l'analyse quantitative, on emploie l'une des dispositions suivantes :

1° Tube cylindrique en verre, relié par un étranglement à un tube plus étroit

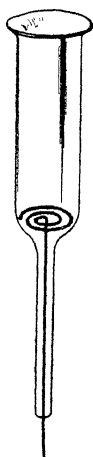



Fig. 28. Fig. 29.

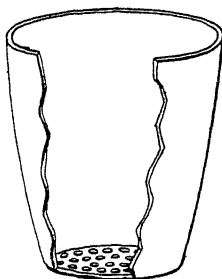



Fig. 30.

(fig. 28) servant à l'écoulement du liq. ; on presse légèrement un tampon d'amiante en fibres au fond de la partie cylindrique sur une petite couche de morceaux de verre. On lave le filtre, avant de s'en servir, avec de l'a. azotique, puis avec de l'eau pour enlever les poussières, après quoi on sèche à l'étuve et pèse le filtre. On procède ensuite à la filtration et au lavage, etc., et l'augmentation du poids de l'appareil représente le poids du pr.

2° Si l'on a à calciner par la suite la matière déposée sur l'amiante, il faut pouvoir extraire le tampon d'amiante avec la matière déposée : on se sert alors du *filtre de Blair* (fig. 29). On remplace la couche de morceaux de verre de l'app. précédent par un fil de platine roulé en spirale plate formant disque et engagé dans un tube à entonnoir. On verse sur le disque une bouillie d'amiante en même temps qu'on produit une aspiration par l'extrémité effilée du tube, jusqu'à ce que l'on ait obtenu un feutrage d'amiante d'1 cm. de haut. Après réception et lavage du pr. sur ce tampon d'amiante, on n'a plus qu'à pousser la spirale au dehors par le bout du fil de platine, et à recueillir le tampon avec le pr. dans une capsule ou un creuset.

3° Pour les pr. que l'on doit filtrer sur amiante, puis calciner à temp. élevée on peut aussi se servir des *filtres de Gooch* (fig. 30) consistant en creusets de porcelaine à fond perforé de petits trous, que l'on recouvre comme pour le filtre de Blair d'une couche d'amiante, et que l'on peut tarer après calcination.

25. Dessiccation des précipités.

Elle se fait généralement dans des étuves à air chaud, chauffées au

gaz et réglées à la temp. de 100° à 120° (en général 110°) de façon à expulser totalement l'humidité.

a. ***Régulateurs de température.*** — La temp. des étuves est maintenue constante au moyen de régulateurs, dont il existe différents types dérivant du régulateur à mercure de Bunsen, dans lequel on utilise, pour régler le débit du gaz, le mouvement d'une colonne de mercure sous l'influence de la dilatation ou de la contraction suivant les variations de la temp. : le type le plus simple en même temps que l'un des plus sensibles est le *régulateur à vis* de Chancel (fig. 31).

Le gaz arrive par un tuyau en verre coudé A dans un manchon B prolongeant la tige d'un réservoir à mercure R semblable à celui d'un fort thermomètre. Un tube en équerre C obturé par une vis V permet de faire monter ou descendre à volonté le sommet de la colonne de mercure dans le manchon B ; celui-ci porte une tubulure D par laquelle le gaz se rend à la grille chauffant l'étuve.

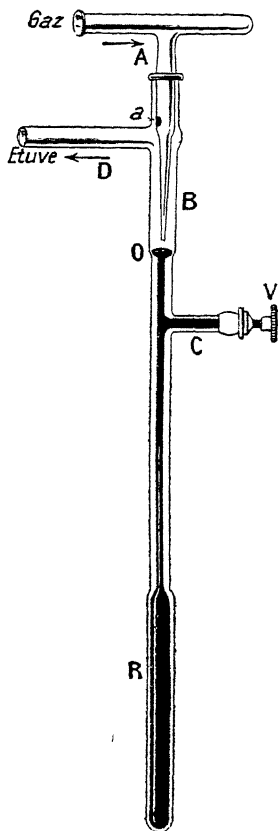
Fig. 31.

Pour régler la temp. de l'étuve, on plonge le réservoir B dans celle-ci et l'on fait arriver le gaz qu'on allume. Quand on a atteint la temp. voulue que l'on suit avec un thermomètre, on fait avancer la vis V pour faire monter le niveau du mercure qui se rapproche peu à peu de l'extrémité du tube A taillée en biseau. Le débit du gaz étant diminué par l'arrivée du mercure presque au contact du tube, la temp. tend à s'abaisser, mais alors le niveau O du mercure baisse et la temp. se relève. Si elle monte au-dessus du point initial, le tube B tend à se boucher et la temp. descend, en sorte que le niveau O baisse : finalement, il s'établit un équilibre correspondant sensiblement à la temp. initiale.

Pour éviter que le mouvement d'ascension du mercure bouchant complètement le tube A n'éteigne le gaz, on ménage un petit orifice latéral *a*, par lequel le gaz s'écoule, même si le tube A est obturé en bas par le mercure : le débit du gaz se compose alors de la partie à peu près constante s'écoulant par *a* et de la partie variable s'écoulant par l'orifice du tube A.

Le seul inconvénient est que la surface du mercure finit par s'altérer à cause de H^2S contenu dans le gaz d'éclairage, ce qui nécessite le nettoyage du mercure et un nouveau réglage.

Comme ce régulateur, ainsi que les autres app. similaires (Raulin, Schlœsing, d'Arsonval, etc.), ne fonctionne bien que si la pression du gaz ne subit que de faibles variations, il est bon d'y joindre un régulateur de pression.

b. ***Régulateur de pression.*** — L'un des plus simples est le régulateur *Moitessier*, basé sur le principe suivant : le gaz de la ville, à pression variable, arrive sous une cloche mobile, de poids constant, qui augmente ou diminue automatiquement l'entrée du gaz suivant que la pression dans la conduite d'amenée diminue ou s'accroît. L'app. comprend (fig. 32) : une cloche légère C reposant sur l'eau et munie d'un plateau P qu'on peut charger de poids ; un tuyau *t* d'arrivée du gaz avec manomètre M et un tuyau *t'* de sortie avec manomètre M'. La cloche porte, au moyen d'une chaînette, un double cône A engagé dans le tube T et qui

peut obturer entièrement le tube d'arrivée du gaz, terminé à cet effet par un diaphragme circulaire à diamètre plus faible que celui du double cône A.

Si l'on ouvre le robinet commandant l'arrivée du gaz en S (S' étant fermé), le gaz soulève la cloche jusqu'à ce que l'admission soit coupée par l'obturateur A. Si on ouvre alors S', le gaz s'échappe et la cloche s'abaisse un peu jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre le poids de la cloche et la pression du gaz qui s'établit sous celle-ci. Cette pression reste invariable pour une ouverture donnée du robinet S', car si la pression augmente, l'équilibre est rompu, la cloche est soulevée et une nouvelle position d'équilibre est obtenue ; comme les parois de la cloche sont en cuivre très mince, les variations de poids de la cloche suivant qu'elle est plus ou moins enfoncée, sont insignifiantes, et la cloche, dans sa nouvelle position, exerce une pression sensiblement égale à celle qu'elle exerçait dans la position antérieure ; le débit en S' aura donc lieu sous pression sensiblement constante.

Fig. 32.

Avec des poids ajoutés en P, on peut obtenir la pression de débit que l'on veut, inférieure forcément à celle du gaz arrivant, et l'appareil une fois réglé, la cloche étant en équilibre dans une position moyenne, fournit un courant de gaz dont la pression ne peut varier sans qu'un mouvement de la cloche ne la rétablisse immédiatement. Les frottements de la tige D n'étant pas toujours identiques, ce régulateur de pression ne suffit pas pour avoir une temp. rigoureusement constante, même si l'étuve est dans une pièce à temp. invariable ; mais pour beaucoup de cas la régularisation est suffisante.

c. **Exsiccateurs.** — La dessiccation des pr. s'opère donc dans des étuves réglées ainsi de 105° à 110° environ pour bien expulser les dernières traces de vapeur d'eau. Le filtre est soit laissé dans son entonnoir, soit placé dans un creuset ou une capsule de porcelaine. Les matières dont on veut obtenir la perte par dessiccation à 105°/110° sont placées de même dans des capsules mises à l'étuve.

Fig. 33.

Comme le papier des filtres, si l'on opère en filtre taré, ou les capsules de porcelaine, absorbent beaucoup d'humidité en se refroidissant, il faut toujours les placer, une fois la dessiccation obtenue à l'étuve, dans des vases à dessécher ou *exsiccateurs*, à $CaCl^2$ ou SO^4H^2, dans lesquels ils se refroidissent en atmosphère sèche. Ces exsiccateurs sont formés soit de cages à fenêtres hermétiques, avec cuvettes à SO^4H^2, pour un grand nombre de capsules, soit de vases en verre à couvercles rodés (fig. 33) dans lesquels on peut placer un disque percé de trous servant de support pour les creusets ou capsules, le fond du vase formant récipient pour $CaCl^2$ ou SO^4H^2. Il faut avoir soin de n'y reprendre les filtres ou les capsules qu'une fois bien refroidis, sans quoi leur poids apparent

serait diminué par la pression de la colonne d'air chaud montant à leur contact pendant la pesée.

Ces exsiccateurs servent aussi souvent pour dessécher les corps à la temp. ordinaire.

26. Incinération et calcination.

Beaucoup de pr. n'ont une composition constante que lorsqu'ils ont été chauffés au rouge : tels sont les hydrates de Fe^2O^3, Al^2O^3, SiO^2, etc. précipités à l'état gélatineux, certains sels hydratés formant plusieurs hydrates (oxalate de Ca) ou perdant facilement une partie de leur eau (phosphate ammoniaco-magnésien, etc.). Chauffés au rouge, les hydroxydes donnent des oxydes anhydres cristallisés, l'oxalate de Ca de la chaux vive, le phosphate Am-Mg du pyrophosphate de Mg, etc.

Comme ces corps ont été reçus sur des filtres auxquels ils adhèrent plus ou moins, il faut observer certaines précautions dans ce chauffage : si l'on calcinait le tout ensemble, on aurait souvent des pertes par entraînement des gaz dégagés par le papier en combustion. On doit séparer le plus possible le pr. du filtre, en recueillant le pr. sur une feuille de papier glacé. Le filtre, tenu par une pince au-dessus d'une assiette, est allumé avec un brûleur Bunsen et les cendres encore charbonneuses recueillies dans une capsule placée dans l'assiette. On calcine ensuite la capsule jusqu'à disparition de toute matière charbonneuse, ajoute après refroidissement le pr. et chauffe cendres et pr. progressivement au rouge, au besoin sous couvercle s'il y a des projections à craindre.

Dans le cas où il n'y a pas à redouter d'action du filtre sur le pr., on place la capsule sur du papier glacé, renverse le filtre dans la capsule, malaxe pour faire tomber le plus possible du pr., et tasse le filtre dans la capsule ; en chauffant progressivement, on enflamme le filtre dans la capsule même tenue par une pince, et placée pendant la combustion du filtre au-dessus d'une assiette pour le cas où le filtre se renverserait : le filtre se recroqueville en brûlant et s'incinère très bien au-dessus du pr.

Si le pr. est très léger (silice) et entraînable par la flamme du papier, ou s'il y a à craindre des décrépitations (Fe^2O^3, Al^2O^3), on carbonise d'abord le filtre en capsule couverte, puis, quand la capsule est rouge, on enlève le couvercle et le carbone brûle alors sans flammes. On retire la capsule du feu, la laisse refroidir, et rajoute le pr. qu'on chauffe de même, d'abord sous couvercle, puis à feu nu.

Après chauffage au rouge suffisamment prolongé, on retire la capsule, la pose quelques instant sur une brique réfractaire, puis la place dans l'exsiccateur pour achever le refroidissement avant la pesée. L'exsiccateur doit être voisin de la balance pour éviter l'action de l'air humide pendant le transport.

La calcination dans les capsules ou creusets se fait soit sur un brûleur à gaz (bec Bunsen simple, brûleur annulaire Berzélius, brûleur Meker avec ou sans air comprimé) soit dans un moufle à charbon, ou mieux à gaz (fours Wiesneg, fours Damour à récupération, etc) : les moufles ont l'avantage d'avoir une atmosphère bien oxydante, en laissant accéder largement l'air dans le coffret du moufle, tandis que la flamme des brûleurs, même avec air forcé, est toujours réductrice ; de plus il n'y a pas dans les moufles de courants d'air pouvant emporter hors des capsules les cendres très légères.

27. Pesée.

Balances d'analyse. — Comme on opère dans les analyses minérales sur des poids très faibles de matière (1 à 2 gr.) pour rendre la purifi-

cation des pr. plus rapide et plus complète, il est nécessaire d'avoir des instruments très précis pour déterminer le poids des corps obtenus. Un laboratoire d'analyse doit posséder, outre une balance Roberval pour les pesées grossières de réactifs, deux balances de précision :

1° Une *balance d'analyse* proprement dite permettant de peser 300 gr. au demi-milligramme près, et pouvant accuser le 1/10 de mgr. au moyen d'artifices spéciaux, pour les analyses de métaux précieux ;

2° Un *trébuchet d'analyse*, balance plus petite et d'un emploi plus courant, pouvant peser 100 gr. au $\frac{1}{2}$ mgr. près.

Les qualités que doit présenter une balance : l'*exactitude* et la *sensibilité*, découlent de la théorie bien connue des balances, dont on rappellera seulement le principe.

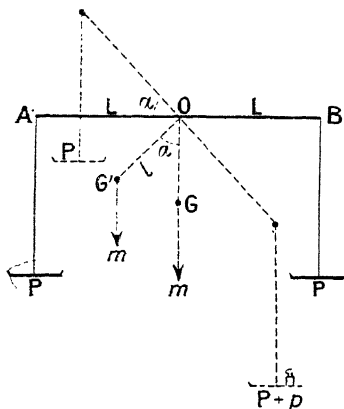



Fig. 34.

Supposons (fig. 34) que les points de suspension : O du fléau, A et B des plateaux soient en ligne droite, et que les bras AO et OB soient égaux entre eux, ainsi que le poids P de chaque plateau. Appelons m le poids du fléau dont le centre de gravité est en G sur la perpendiculaire OG à la droite AB. Si l'on ajoute un poids p sur l'un des plateaux, le fléau s'incline d'un angle α déterminé par l'équation des moments des forces qui le sollicitent. Soit OB = L, et OG = l ; on aura :

$$PL \cos\alpha + m\,l \sin\alpha = (P + p)\,L \cos\alpha,$$

d'où :

$$\text{tg}\ \alpha = \frac{p\,L}{m\,l}\ .$$

Pour que, avec une surcharge donnée p, l'angle α soit le plus grand possible, ce qui constitue la sensibilité de la balance, il faut donc :

1° Que le fléau ait la plus grande longueur 2 L compatible avec sa rigidité ;

2° Que son poids m soit le plus faible possible ;

3° Que le centre de gravité du fléau soit le plus près possible du point de suspension.

Quant à l'exactitude, elle résulte de la réalisation la plus parfaite possible des conditions admises ci-dessus : égalité en poids et en

longueur des bras du fléau, égalité des poids des plateaux, mise en ligne droite des points de suspension.

La formule précédente montre que pour de faibles déviations, l'angle α peut être considéré comme proportionnel à la surcharge p, le facteur $\frac{L}{ml}$ étant constant pour chaque balance. On peut ainsi pour de très petits poids remplacer la pesée par la lecture de l'angle α, après avoir établi pour la balance donnée la corrélation entre un petit poids déterminé et la déviation correspondante du fléau.

1° ***Types de balances d'analyse.*** — Il en existe de nombreux modèles : les types les plus employés en France sont la balance Collot et la balance Curie.

Dans la balance *Collot*, le couteau du fléau est supporté par deux colonnes mon-

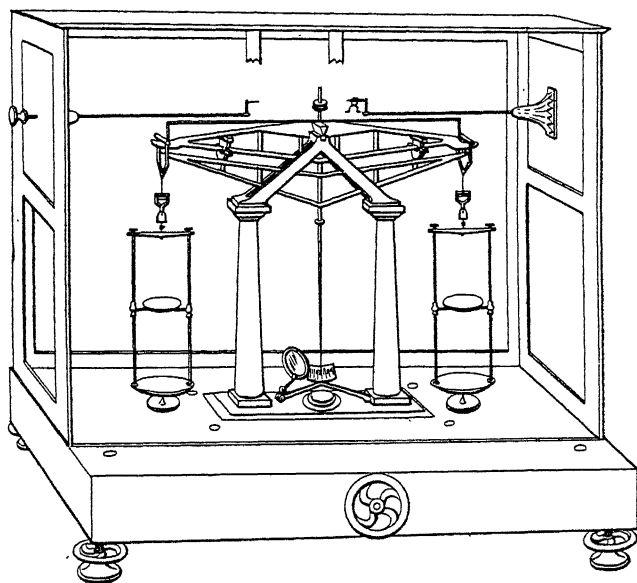



Fig. 35.

tées sur un socle en fonte. La balance accuse le 1/10 de mgr. grâce à un curseur (cavalier) que l'on peut déplacer de l'extérieur de la cage sur une règle en aluminium fixée au fléau et portant dix traits équidistants (fig. 35). Placé sur le dernier trait le cavalier, qui a un poids de 1 mgr., agit comme s'il était dans le plateau, sur le second trait il agit comme 9/10 de mgr. etc. jusqu'au 10e où il agit comme 1/10 de mgr. qui serait placé dans le plateau. Lorsque l'équilibre est obtenu au mgr. près, on achève la pesée avec le cavalier qu'on fait avancer sur la règle au moyen d'une tige mobile de l'extérieur de la cage en verre renfermant la balance. On emploie aussi des cavaliers de 5 mgr., 10 mgr., etc. se déplaçant sur des règles divisées en 50 ou 100 p., et permettant d'après le même principe d'évaluer des fractions de leur poids.

Le fléau et les plateaux reposent par des couteaux en acier sur trois plans d'agate. Au moyen d'un volant extérieur, on peut écarter les couteaux des plans d'agate de façon à ne mettre la balance en action qu'au moment de faire la pesée : on évite ainsi d'émousser les couteaux sur les plans d'agate.

On place dans la cage un récipient contenant de la soude solide pour absorber les vapeurs acides, et un autre avec $CaCl^2$ desséché pour absorber l'humidité ; les fenêtres de la cage doivent être autant que possible tenues fermées. La balance est munie de vis calantes, d'un niveau d'eau, d'une loupe pour lire les divisions du cadran devant lequel se meut l'aiguille du fléau, et de pinceaux pour limiter le mouvement des plateaux pendant leurs oscillations.

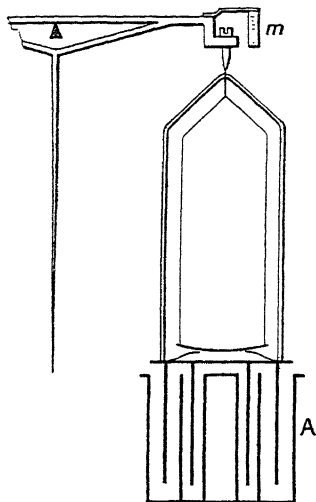



Fig. 36.

Les oscillations d'une grande balance de précision sont lentes et nombreuses avant que l'aiguille soit immobile. Dans la balance *Curie*, apériodique, on diminue ces oscillations, au point de les supprimer presque, par un dispositif spécial, et l'on accélère encore les pesées en remplaçant l'emploi des petits poids par la lecture directe de la déviation du fléau. Au-dessous des plateaux (fig. 36) sont fixés deux cylindres concentriques s'intercalant dans les vides laissés libres par deux autres cylindres concentriques solidaires du socle de la balance : c'est le frottement de l'air dans les conduits étroits formés par les parois des cylindres qui arrête les oscillations et fait jouer au système de cylindres A le rôle d'*amortisseur*. Le fléau porte un micromètre *m*, à l'extrémité située au-dessus du plateau où l'on met les corps à peser. Dans la paroi de la cage est fixé un microscope à réticule avec oculaire positif : le réticule peut être déplacé au moyen d'une vis de rappel. Le micromètre porte une échelle verticale de 200 divisions, correspondant chacune à 1 mgr. Le réticule doit coïncider avec la division 100 quand le fléau est horizontal, avec la division 200 quand on charge de 100 mgr, le plateau situé au-dessous du micromètre, et avec la division 0 quand on décharge le même plateau de 100 mgr.

Pour faire une pesée avec la balance Curie, on pèse au décigramme près, on

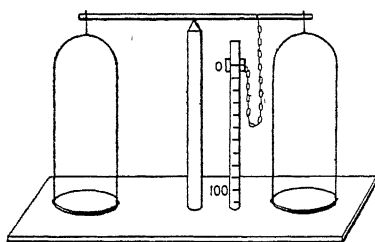



Fig. 37.

laisse ensuite le fléau de la balance s'incliner sous l'influence de la petite différence de charge restant encore entre les plateaux : après une ou deux oscillations au plus, le fléau atteint sa position d'équilibre et on lit sur le micromètre, à l'aide du microscope, le restant de la pesée avec une approximation pouvant atteindre 1/10 de mgr.

L'emploi du microscope permet de placer le centre de gravité du fléau beaucoup plus bas que dans les balances ordinaires, ce qui augmente la rapidité des mouvements de l'instrument. La sensibilité est plus indépendante de la charge à cause de la grande distance du centre de gravité à l'arête du couteau central. Comme le microscope est fixé à la cage de la balance, les variations de température déplacent

le microscope par rapport à la balance : on y remédie, comme on le verra plus loin, en modifiant la position du réticule du microscope.

Les *trébuchets* d'analyse ont la même disposition que les grandes balances Collot, mais avec des dimensions réduites. On peut y adapter le système à cavalier, ou mieux encore le *pondérateur Serrin* (fig. 37), consistant en une chaîne suspendue par un bout à l'une des branches du fléau, et par l'autre à un curseur à repère glissant sur une colonne verticale graduée. La graduation est obtenue de la façon suivante : le zéro de la colonne étant en coïncidence avec le repère du curseur, et les plateaux, chargés de poids égaux, en équilibre, on décharge le plateau, côté chaîne, de 100 mgr., on abaisse le curseur jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli, et on divise l'intervalle en 100 parties égales. Comme la chaîne est d'une construction bien uniforme, chaque division correspond à 1 mgr. Le curseur se manie de l'extérieur au moyen d'un volant : il suffit donc de peser au décigramme près, et de compléter les centigrammes et milligrammes par la manœuvre du curseur. La chaînette fonctionnant comme amortisseur des oscillations, la pesée est rapide : l'exactitude est très suffisante pour les analyses usuelles (au 1/2 mgr. près).

Enfin, pour la pesée des boutons d'or et d'argent obtenus dans les essais par voie sèche (301 et 324), on se sert souvent de balances spéciales dites *balances d'essayeur* ne différant des trébuchets que par le faible poids du fléau et des plateaux, permettant d'obtenir une déviation importante du fléau pour une surcharge de 1 mgr. : on apprécie alors des fractions minimes de mgr. (1/20 p. e.) en amplifiant par la loupe la déviation du fléau sous une charge donnée.

2° *Essais d'une balance.* — Une balance d'analyse doit satisfaire aux essais suivants :

α) Le socle de la balance ayant été disposé horizontalement en suivant le niveau d'eau et actionnant les vis de support, on vérifie si les plateaux sont équilibrés. S'ils ne le sont pas, on ajoute au moins lourd une charge suffisante pour établir l'équilibre, et on laisse cette charge en place pendant toute la durée des essais. Cette vérification est inutile, si l'on opère toujours par double pesée comme on le verra plus loin.

β) Le fléau étant mis en liberté, puis arrêté à plusieurs reprises, la partie mobile de l'app. ne doit pas subir de chocs. En imprimant un léger mouvement d'oscillations à la balance rendue libre, l'amplitude des oscillations doit être égale de part et d'autre du zéro, et finalement l'aiguille doit s'arrêter devant le zéro à la suite d'oscillations régulièrement décroissantes (répéter plusieurs fois cet essai). Pour la balance Curie, elle doit s'arrêter toujours à la même division du micromètre, sans quoi on est sûr qu'il se produit un frottement quelque part dans le système d'amortisseurs.

γ) On met un poids de 20 gr. p. e. dans un des plateaux, puis le fléau ayant été rendu libre, on établit l'équilibre avec une tare (grenaille de plomb, d'étain, etc.) placée sur l'autre plateau : chaque fois qu'on met le fléau en liberté, les plateaux doivent rester immobiles (s'ils bougent, on rectifie en conséquence les supports à vis du fléau dans sa position d'immobilité). Ensuite on ajoute à l'un des plateaux un poids très faible (1/2 mgr. p. e.) et le fléau doit se déplacer d'une façon perceptible. Puis on interchange le poids et la tare sur les plateaux et l'équilibre doit subsister, sans quoi les bras du fléau ne sont pas égaux : s'il n'en est pas ainsi, il est *nécessaire* d'opérer *toujours* par double pesée.

δ) On fait un essai semblable au précédent, mais en mettant dans l'un des plateaux la charge maxima pour laquelle la balance a été construite ; on équilibre avec une tare, puis on pose sur l'un des plateaux le poids minimum que la balance doit accuser : dans ces conditions on doit constater une déviation de l'aiguille à peu près aussi grande qu'avec une charge moindre sur les plateaux.

3° *Poids.* — Pour l'analyse chimique, on fait usage de poids spéciaux bien ajustés. Les poids de 1 gr. et au-dessus sont en laiton ou en nickel, au-dessous de 1 gr. ils sont formés de lames de platine ou de nickel, découpées en carré avec un angle relevé pour pouvoir les saisir avec une pince. Les séries sont :

Laiton : 1 gr., 2 gr., 5 gr., 10 gr., 20 gr., 50 gr., 100 gr., etc.
Platine : 0gr,500, 0gr,200, 0gr,100, 0gr,050, 0gr,020, 0gr,010, 0gr,005, 0gr,002, 0gr,001 et des 1/2 mgr.,

le tout en boîtes spéciales. On ne doit jamais toucher les poids avec les doigts qui les altèrent, mais les manier toujours avec des pinces bien sèches.

On doit toujours vérifier la série des poids d'une boîte neuve, ou dont on ne s'est pas servi depuis longtemps, à cause de l'oxydation possible des poids ; on doit aussi le faire de temps en temps pour des poids dont on se sert très souvent et qui peuvent s'user. Pour vérifier une série de poids, on place un des poids de la série, celui de 5 gr. p. e., sur un des plateaux de la balance et on établit l'équilibre avec une tare. On enlève alors le poids de 5 gr. et on le remplace à diverses reprises par un groupe de poids plus faibles, dont la somme fasse 5 gr., en variant chaque fois la combinaison de différentes manières, de façon que tous les poids de la série, inférieurs à 5 gr., se trouvant dans la boîte, aient été utilisés : l'équilibre doit subsister dans tous les cas. On opère de même avec tous les poids en laiton. Pour ceux-ci, si l'on constate une divergence, on peut les rectifier par comparaison avec un poids exact, en dévissant le bouton et en plaçant un poids additionnel dans la cavité ou en enlevant du métal suivant les cas.

Si les rapports sont bien ceux correspondant aux poids marqués, cela suffit en général pour l'exactitude des analyses. Mais si l'on doit convertir des volumes en poids (cas de la vérification des vases jaugés), il faut que le poids du gramme corresponde bien à celui du gramme-étalon de la Monnaie.

28. Principes à observer dans les pesées précises.

La balance doit être autant que possible installée dans un local à temp. constante, à l'abri du soleil et loin des app. de chauffage et des émanations acides, sulfurantes ou chlorurantes.

On ne doit jamais faire de mouvements sur la balance : poser ou enlever des corps sur les plateaux, déplacer le cavalier, etc. sans la mettre auparavant au repos.

On ne doit jamais placer de corps autres que les poids sur les plateaux, sans interposer un vase de verre (verre de montre, au besoin double avec bride métallique), de porcelaine ou de métal.

Les substances qui émettent des vapeurs capables d'attaquer les matériaux de la balance doivent être pesées dans des vases fermés et tarés.

a. **Modes de pesée.** — Il existe différents modes de pesée :

1° Pesée simple. — Si la balance est à la fois sensible et exacte, on peut, les plateaux étant équilibrés et l'aiguille au zéro, employer la pesée directe ou simple, consistant à mettre le corps à peser dans un plateau, et à lui faire équilibre par des poids dans l'autre. Comme l'exactitude d'une balance n'est jamais rigoureuse, et en tout cas ne peut persister longtemps (déformation, oxydation des pièces, etc. qui font que les longueurs des bras ne sont plus égales et que les poids des deux demi-

fléaux deviennent différents), il ne faut *jamais* se servir de la pesée simple pour les opérations précises.

*2° **Double pesée ou pesée par substitution.*** — Cette méthode consiste à placer la substance sur un des plateaux de la balance, et à lui faire équilibre avec une tare placée dans l'autre plateau. On ôte ensuite la substance et on la remplace par des poids marqués jusqu'au rétablissement de l'équilibre : il est évident que la somme de ces poids représente le poids de la substance, même si la balance est inexacte (bras de fléau inégaux, poids des plateaux différents). On n'a ainsi à rechercher dans une balance que la sensibilité, plus facile à réaliser que l'exactitude.

*3° **Double pesée simplifiée ou pesée à charge constante.*** — La double pesée exige deux opérations complètes d'établissement d'équilibre, et est par suite fort longue. Toutes les fois qu'on a plusieurs pesées de suite à faire, on doit toujours remplacer la double pesée précédente par la double pesée simplifiée ou pesée à charge constante qui possède les mêmes avantages, mais donne le poids exact avec un seul équilibre. Cette méthode consiste à placer sur l'un des plateaux de la balance, toujours le même (celui de droite p. e.) un poids marqué supérieur à celui de tous les corps que l'on a à peser, prévision facile en analyse chimique où les pesées se font presque toujours dans des capsules ou des creusets de poids peu différents, auxquels on ajoute des précipités toujours $\leqq$ 2 gr. ; soit p. e. le poids de 50 gr. On lui fait équilibre avec de la tare sur le plateau de gauche ; cette tare, destinée à servir à peu près indéfiniment, peut être constituée par un flacon bouché et numéroté contenant de la grenaille de plomb, dont on vérifie la tare avant chaque série de pesées.

Cela fait, pour peser un corps, on place cette tare dans le plateau de gauche, et l'on met dans le plateau de droite le corps et des poids marqués jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint : le poid exact du corps est évidemment 50 gr. moins la somme des poids marqués.

On peut donc faire toute une série de pesées en effectuant un seul équilibre par poids à obtenir. La double pesée simplifiée est ainsi bien plus expéditive que la double pesée ordinaire ; de plus, la sensibilité de la balance demeure constante dans toutes les opérations.

Au lieu de faire équilibre à un poids marqué par une tare, on peut inversement utiliser comme tares dans le plateau de gauche des poids marqués dépareillés, et l'on détermine alors la somme des poids marqués lui faisant équilibre dans le plateau de droite.

b. **Marche à suivre dans les pesées.** — Pour peser vite et bien, il est nécessaire d'opérer toujours suivant certaines règles.

Il faut toujours placer les tares dans le plateau de gauche et les corps à peser dans celui de droite (ou inversement si l'on est gaucher) et vérifier les tares chaque fois qu'on se sert de la balance.

Pour effectuer la pesée, après chaque addition ou soustraction d'un poids, toujours faite avec la balance au repos, on met le fléau en liberté et l'on observe les oscillations. Si les déplacements de l'aiguille sont symétriques par rapport au zéro, on n'a pas besoin d'attendre que le fléau soit immobile : la pesée est exacte : sinon, après avoir mis le fléau au repos, on charge ou décharge le plateau de droite suivant que le maximum d'amplitude est à droite ou à gauche.

Pour diminuer le nombre des tâtonnements, il faut opérer suivant une marche méthodique (analogue à celle connue sous le nom de *méthode de la fourchette*), en ajoutant ou substituant toujours le poids immédiatement inférieur de la série. Soit à peser p. e. un pr. de SO^4Ba, que l'on estime peser entre 1 gr. et 2 gr., dans une capsule pesant environ 15 gr. On place une tare correspondant à 20 gr. dans le plateau de gauche, et l'on commence par chercher le poids de la capsule (préalablement chauffée au rouge et refroidie dans l'exsiccateur) qu'on a marquée avant chauffage d'une lettre ou d'un numéro à l'encre ou au crayon bleu, donnant une marque rouge subsistant encore après de nombreuses calcinations. Le tableau suivant donne la série des essais à faire pour obtenir le poids $14^{gr},775$ de la capsule :

			POIDS
1°	Capsule A	+ 10 gr.	trop lourd
2°	—	+ 5 gr.	trop léger
3°	—	+ 5 gr. + 2 gr.	trop lourd
4°	—	+ 5 gr. + 1 gr.	trop lourd
5°	—	+ 5 gr. + $0^{gr},500$	trop lourd
6°	—	+ 5 gr. + $0^{gr},200$	trop léger
7°	—	+ 5 gr. + $0^{gr},200$ + $0^{gr},100$	trop lourd
8°	—	+ 5 gr. + $0^{gr},200$ + $0^{gr},050$	trop lourd
9°	—	+ 5 gr. + $0^{gr},200$ + $0^{gr},020$	trop léger
10°	—	+ 5 gr. + $0^{gr},200$ + $0^{gr},020$ + $0^{gr},010$	trop lourd
11°	—	+ 5 gr. + $0^{gr},200$ + $0^{gr},020$ + $0^{gr},005$	équilibre établi

L'équilibre étant établi, on compte les poids qui sont sur la balance à côté du corps ($5^{gr},225$) et l'on vérifie que leur total correspond à celui des poids manquant dans la boîte. Après avoir noté le résultat sur le carnet d'analyse, comme il sera indiqué ci-dessous, on enlève les poids du plateau, les compte à nouveau et les replace dans la boîte.

La capsule A pèse donc : 20 gr. — $5^{gr},225$ = $14^{gr},775$.

Le pr. ayant été calciné dans la capsule, on trouve par une opération identique qu'il faut ajouter à côté de la capsule $3^{gr},847$ pour rétablir l'équilibre. On écrit alors sur le *recto* des feuilles du cahier d'analyse (dont le *verso* doit être réservé aux calculs du poids des éléments, d'après celui des précipités obtenus, en se servant pour cela des coefficients d'analyse) :

$$\begin{array}{r} 20 \text{ gr.} = \text{capsule A} + 0 + 5^{gr},225 \\ 20 \text{ gr.} = \text{capsule A} + SO^4Ba + 3^{gr},847 \\ \hline SO^4Ba = 1^{gr},378 \end{array}$$

On déduit, s'il n'est pas négligeable, le poids des cendres du filtre ($0^{gr},005$ p. e.) et l'on a finalement :

$$SO^4Ba = 1^{gr},373$$

Dans le cas d'une balance avec cavalier, on s'arrêterait quand on aurait établi l'équilibre au mgr. près, le plateau de droite pesant moins, et l'on placerait le cavalier sur la règle en suivant de même la méthode de la fourchette.

Avec une balance Curie, les pesées précédentes s'effectuent ainsi : on place 20 gr.

dans le plateau de droite, et la tare correspondante dans le plateau de gauche, on rend le fléau libre, et quand celui-ci est immobile, on agit sur la vis de rappel du réticule jusqu'à ce que le fil horizontal coïncide avec la division 100 du micromètre. On enlève le poids de 20 gr., le remplace par la capsule A et constate qu'il faut ajouter 5 gr. + 0gr,200 à côté pour que le fil du réticule soit compris entre les divisions 0 et 200 du micromètre ; on ferme la cage et le fléau étant devenu immobile, on constate que le réticule coïncide avec la division 125. On constate de même, pour la pesée d'SO^4Ba, qu'il faut placer 3 gr. + 0gr,800 à côté de la capsule et que le réticule coïncide avec la division 147 ; on a donc à inscrire sur le cahier d'analyse les données suivantes :

$$\begin{array}{r} 20 \text{ gr.} = \text{capsule A} + \quad 0 \quad + 5^{gr},325 \\ 20 \text{ gr.} = \text{capsule A} + SO^4Ba + 3^{gr},947 \\ \hline SO^4Ba = 1^{gr},378 \end{array}$$

On voit ainsi que, avec la graduation de 0 à 200 du micromètre (la division 100 coïncidant avec le réticule quand le fléau est horizontal), chaque pesée individuelle est majorée de 0gr,100 ; mais comme le poids d'un corps est toujours obtenu par la différence de deux pesées, cette majoration constante disparaît dans la différence. Ce mode de graduation a l'avantage de faire inscrire sur le cahier d'analyse des nombres toujours positifs, *lus directement sur le micromètre*, tandis qu'avec une graduation faite de part et d'autre d'une ligne zéro correspondant au fleau horizontal, on aurait à faire des soustractions, chaque fois que le réticule coïnciderait avec les divisions situées au-dessous de la ligne zéro du micromètre.

Avec le trébuchet à pondérateur Serrin, on pèse de même au décigramme près, le plateau de la tare l'emportant sur le plateau des poids : on ferme la cage et on achève la pesée au 1/2 mgr. près en agissant sur le curseur d'après la règle de la fourchette, sans avoir besoin d'arrêter le fléau, la chaîne amortissant assez vite les oscillations.

MÉTHODES DENSIMÉTRIQUES

29. Calcul du poids des gaz et liquides purs d'après leur volume.

Lorsque les corps sont séparés à l'état pur, on peut dans certains cas remplacer la pesée par une opération plus simple. S'il s'agit de gaz ou de liq. purs, on mesure le vol. dans des app. jaugés, en prenant la temp. t (et la pression H s'il s'agit de gaz) : connaissant le coefficient de dilatation et la densité à une temp. déterminée, on en déduit le poids par les formules connues.

Pour les gaz, comme le coeff. de dilatation est le même pour tous, on a la formule générale suivante, donnant le poids p du gaz exprimé en grammes :

$$p = \frac{V\,(H - f) \times d \times 1^{gr},293}{760\,(1 + 0,00367\,t)}$$

V étant exprimé en litres, H et f (tension maxima de la vapeur d'eau à la temp. t, le gaz étant supposé mesuré sur l'eau et saturé d'humidité) étant exprimés en mm. de mercure, d étant la densité du gaz par rapport à l'air à 0° et 760 mm., et t la temp. en degrés centigrades.

Pour la mesure du vol. des gaz, on se sert d'app. qui seront décrits à propos de l'analyse des gaz.

Pour les liq., il n'y a pas à tenir compte de H, mais comme le coeff. de dilatation

est variable d'un liq. à l'autre, il n'y a pas de formule générale. D'autre part, les densités sont le plus souvent déterminées à 15 degrés. Si l'on ne possède pas le coeff. de dilatation apparente de façon à ramener le vol. observé dans le verre à celui qui correspond à la temp. θ où la densité a été déterminée, le mieux est de peser le liq. : si l'on a ce coeff. la formule à appliquer sera :

$$p = \frac{V_t \times d_\theta}{1 + \alpha\,(t-\theta)}$$

α étant le coeff. de dilatation apparente du liq., t la temp. de l'expérience, V_t le vol. apparent du liq. à cette temp., et θ la temp. à laquelle a été déterminée la densité d_θ. Si V_t est exprimé en litres, p sera exprimé en kil.

30. Mélanges binaires homogènes liquides.

On peut encore là se passer de pesée et même de séparation en se basant sur une propriété simple du mélange telle que la *densité*, ou toute autre propriété physique. On détermine à l'avance la loi que suit cette propriété pour une série de mélanges à compositions connues : on traduit graphiquement cette loi par une courbe, on cherche quel point de la courbe donne le liquide en question en opérant de la même manière et l'on en déduit la composition centésimale.

La méthode la plus simple dans ce genre est l'*aréométrie* utilisant la densité des mélanges de deux liq. purs pour trouver leur composition : elle est basée sur l'emploi de flotteurs ou aréomètres plongeant plus ou moins dans les mélanges à étudier (eau et alcool, eau et acides divers, etc.) et gradués empiriquement au moyen de mélanges à composition connue.

On peut aussi employer le pouvoir rotatoire de certaines sol., avec les *polarimètres* permettant p. e. d'apprécier la qté de sucre de canne en sol. dans l'eau d'après la rotation du plan de polarisation produite par une colonne de sol. d'une longueur déterminée.

MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES

Certaines substances donnent en sol. dans l'eau des liq. très colorés, p. e. : MnO^4K, les sels de Cu ammoniacaux, etc. On peut se servir de cette propriété pour apprécier rapidement les teneurs au moyen des méthodes dites *colorimétriques* basées sur les principes suivants.

31. Comparaison par dilution.

Si l'on prend deux vol. V et v d'une même sol. colorée, ayant par conséquent rigoureusement la même teinte quand on observe la lumière qu'ils laissent passer à travers des épaisseurs égales, comme les poids P et p de matières contenues sont forcément proportionnels aux vol., on a évidemment :

$$\frac{V}{v} = \frac{P}{p}.$$

Inversement, si l'on prend des vol. connus de deux sol. d'un même corps ayant des teintes différentes, si l'on ajoute du solvant au plus foncé jusqu'à ce que les teintes, sous épaisseurs égales, soient identiques, au moment où ce résultat sera atteint les vol. V et v seront de même proportionnels aux poids respectifs des corps dissous. Si donc on connaît l'un des poids, p par exemple, on pourra déduire l'autre P par la mesure des vol. au moment où l'égalité de teintes est obtenue, au moyen de l'équation précédente, d'où l'on tire :

$$P = p \times \frac{V}{v}.$$

Cela reste vrai même si le solvant a une action propre sur la couleur du corps dissous, parce que dans tous les cas on compare entre elles des sol. ayant le même degré de dilution.

C'est sur ce principe que sont basées les méthodes colorimétriques de *comparaison par dilution :* dosage du Mn dans les aciers par la méthode Osmond, du carbone dans les aciers par le procédé Eggertz, du Cu dans les minerais pauvres par les sol. amm., etc. où le solvant influe sur la teinte. On prépare une série de sol. types à teneurs déterminées encadrant sûrement celle de la liq. à analyser : on les amène au même vol. et les verse dans des vases cylindriques bien calibrés de même diamètre qu'on place côte à côte à faible intervalle, par teneur croissante, devant un papier blanc ou un verre dépoli. On prépare de même un vol. égal de liq. avec l'échantillon à analyser en faisant exactement les mêmes séries d'opération pour avoir même acidité, même teneur de sels étrangers, etc., et l'on cherche entre quelles sol. types s'intercale la teinte du vase où l'on place cette liq., puis on ajoute du solvant à celle-ci jusqu'à ce que sa teinte soit égale à celle du moins coloré des deux vases types l'encadrant : la teneur cherchée est égale à la teneur de celui-c multipliée par le rapport $\frac{v}{V}$ des vol. de liq. Une seule liq. type suffirait à la rigueur en ajoutant de l'eau au plus foncé des deux vases, mais on pourrait être amené à des volumes excessifs, et l'échelle des liq. types est généralement préférée.

32. Comparaison par variation d'épaisseur.

Supposons maintenant, ce qui est assez rarement réalisé, que le solvant n'ait aucune influence sur la teinte donnée par le corps dissous. On le vérifie de la manière suivante : dans deux vases cylindriques de même diamètre reposant sur un fond blanc (fig. 38), on place des hauteurs égales l de la sol. colorée, puis on ajoute progressivement du solvant dans l'un des vases. Si la teinte transmise à travers l'épaisseur variable L reste toujours identique à celle qui est transmise à travers l'épaisseur fixe l, c'est que le solvant n'a aucune influence sur la teinte du corps dissous. Si l'on appelle p et P les qtés de ce corps

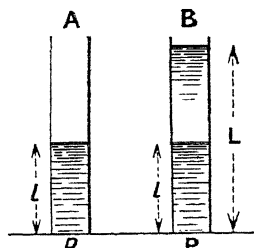



Fig. 38.

dissous par unité de vol. dans chaque éprouvette A et B, on aura évidemment :

$$pl = PL.$$

Si donc, inversement, on considère deux sol. de teintes différentes, qu'on verse une certaine hauteur arbitraire l de la plus foncée dans l'éprouvette A et qu'on remplisse l'éprouvette B avec la plus claire jusqu'à ce que les teintes soient identiques, la teneur x par unité de vol. de la liq. B sera évidemment :

$$x = p \times \frac{l}{L}.$$

C'est sur ce second principe, applicable seulement en toute rigueur aux sol. où le solvant est sans influence sur la teinte, que sont basées les méthodes colorimétriques par *variation d'épaisseur*.

Fig. 39.

Au lieu d'éprouvettes de même diamètre, on emploie de préférence des dispositifs équivalents dont le type est le *colorimètre Duboscq*. Cet app. représenté schématiquement ci-contre (fig. 39) consiste en deux récipients cylindriques A, B, à fond en verre, recevant l'un la liq. type, l'autre le liq. à examiner. Dans ces récipients peuvent monter et descendre deux plongeurs C, C', en verre, d'égale hauteur et de même section horizontale, mus par des pignons engrenant dans des crémaillères. Une échelle divisée permet de mesurer la distance entre la face inférieure du plongeur et le fond du récipient et, par suite, la hauteur de la colonne liquide comprise entre eux. Les récipients sont éclairés de bas en haut au moyen d'un miroir mobile, et les rayons lumineux qui les traversent sont recueillis, après deux réflexions à l'intérieur de prismes à réflexion totale, D D', dans une lunette L où ils se juxtaposent. On verse les liq. dans les récipients et l'on soulève le plongeur qui donne l'apparence la plus claire jusqu'à ce que les deux moitiés du disque lumineux vu dans la lunette aient une teinte identique. On a alors $ph = p'h'$, p et p' étant les teneurs par litre, d'où :

$$p' = \frac{ph}{h'}.$$

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

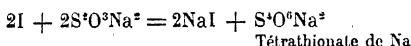
33. Principe des méthodes volumétriques ou par liqueurs titrées.

Au lieu de déterminer par la balance le poids d'un composé défini contenant l'un des éléments à doser, on peut engager cet élément

dans une réaction bien déterminée au moyen d'un réactif dont on peut facilement observer la quantité nécessaire pour que la réaction soit complète. Les réactifs employés sont en solution dont le titre est connu d'avance, et la simple lecture, sur un vase gradué, du volume de sol. nécessaire pour produire la réaction permet, connaissant l'équation de celle-ci, de déduire aisément le poids de l'élément cherché : tel est le principe des méthodes dites *volumétriques* ou par *liqueurs titrées*, ou encore par *titrimétrie*.

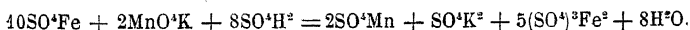
La première condition que doivent remplir de telles méthodes est que le moment précis où l'on ajoute le plus léger excès de la liq. titrée en sus de ce qui est strictement nécessaire pour produire la réaction voulue avec le corps à doser, soit indiqué avec une grande netteté par un phénomène bien perceptible comme un changement subit de couleur. Il y a à cet égard quatre cas distincts se présentant dans la pratique des méthodes volumétriques :

a. ***Le corps à doser sert d'indicateur***. — Tel est le cas de l'*iodométrie* ou évaluation de l'iode libre par l'hyposulfite de soude au moyen de la réaction :

$$2I + 2S^2O^3Na^2 = 2NaI + \underset{\text{Tétrathionate de Na}}{S^4O^6Na^2}$$

L'iode libre colore fortement la liq. en brun ; on rend d'ailleurs la présence de l'iode libre encore plus nette au moyen de l'amidon qui produit à froid une teinte bleue très foncée (iodure d'amidon) : le moindre excès d'hyposulfite produit une décoloration subite de la liq.

Autre exemple : dans le titrage de NO^3Ag par NaCl, c'est le corps à doser qui sert d'indicateur par le pr. d'AgCl fourni ; dès qu'une goutte de NaCl ne donne plus de pr., on s'arrête.

b. ***Le réactif versé sert d'indicateur***. — C'est le cas p. e. de la détermination du fer à l'état de sel ferreux par le permanganate de potasse suivant la réaction :

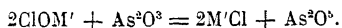
$$10SO^4Fe + 2MnO^4K + 8SO^4H^2 = 2SO^4Mn + SO^4K^2 + 5(SO^4)^3Fe^2 + 8H^2O.$$

Les sels ferreux et ferriques et le sel manganeux sont presque incolores en sol. diluée, tandis que le permanganate, même en qté minime, colore fortement la liq. en rose : on est donc averti du moindre excès de réactif par la coloration rose de la liq.

c. ***Un corps additionnel ajouté en petite quantité au corps à doser sert d'indicateur***. — C'est le moyen employé pour les essais alcalimétriques et acidimétriques dans lesquels on détermine la qté d'alcali libre, contenue dans une liq., par saturation exacte au moyen d'un acide titré, et réciproquement. Comme la saturation exacte d'une base par un acide, ou inversement, n'est annoncée par aucun signe extérieur, on y supplée au moyen d'un indicateur additionnel ayant une couleur très différente suivant qu'il y a excès d'alcali ou excès d'acide ; on emploiera p. e. le *tournesol*, bleu en présence des alcalis, rouge en présence des acides libres.

d. ***Méthodes par indicateurs séparés***. — A la place d'un changement de couleur produit dans le mélange même des liqueurs, on peut se servir d'indicateurs séparés, en opérant de la manière suivante : au fur et à mesure qu'on verse

la liqueur titrée dans le liq. où se trouve le corps à doser, on prélève une goutte du mélange avec une baguette de verre et l'on dépose cette goutte sur un corps blanc, porcelaine ou papier, enduit d'une substance qui donne une coloration spéciale bien nette avec un excès soit du corps à doser, soit du réactif ajouté.

C'est le cas du dosage des hypochlorites par la méthode de Penot (60 *b*). Dans un vol. déterminé d'hypochlorite, on verse une sol. titrée d'As^2O^3 ; on a la réaction :

$$2ClOM' + As^2O^3 = 2M'Cl + As^2O^5.$$

Tant qu'il y a excès de ClOM', une goutte du mélange colore en bleu des papiers imprégnés d'amidon et d'iodure de K ; on est averti du terme quand il n'y a plus de coloration.

Dans toutes les méthodes volumétriques, il y a deux façons d'opérer : *directement* ou *en retour*. Le procédé direct consiste à verser en plusieurs fois la liq. titrée jusqu'à ce que la réaction soit effectuée complètement sans excès de réactif : la lecture du vol. employé de celui-ci donne directement le poids de l'élément à doser. Le titrage en retour (ou *par reste*) consiste à verser d'un seul coup un excès de la liq. titrée ; soit V le vol. versé : au moyen d'une autre liq. titrée on détermine l'excès v du premier réactif, et c'est le vol. $V-v$ de la première liq. qui permet de trouver le poids du corps cherché. On choisit celui des deux procédés qui marque le mieux le terme de la réaction.

34. Degré d'exactitude des dosages volumétriques : titrage par comparaison.

Il y a lieu de distinguer à ce point de vue les méthodes basées sur les réactions complètes irréversibles, et les méthodes fondées sur les doubles décompositions salines :

a. **Méthodes basées sur les réactions irréversibles.** — Elles utilisent en général des oxydations ou des réductions. Si la réaction se produisait *instantanément*, l'exactitude de la méthode serait évidemment absolue, mais il n'en est jamais ainsi. On a vu en effet que, dans le cas d'un système homogène p. e. (13 *b*), la vitesse de la réaction est représentée par l'équation :

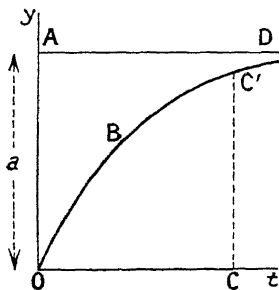



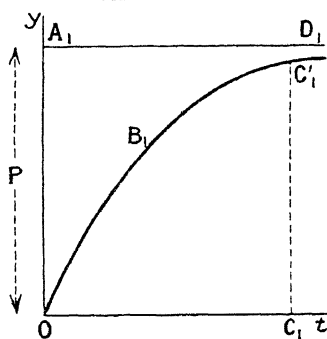
Fig. 40.

$$\frac{dy}{dt} = k\,(a - y)$$

en appelant a le poids initial des corps réagissant, y la qté de ces corps détruite au bout du temps t, k une constante dépendant de la réaction s'effectuant à température constante. L'allure du phénomène est représentée par une courbe ayant la forme ci-contre (fig. 40) ; la droite AD, correspondant à $y = a$, est asymptote à la courbe. On conçoit ainsi que, à partir du moment où la vitesse de la réaction $\frac{dy}{dt}$ devient

très faible, on ait une tendance à croire que la réaction a atteint son terme. En réalité, dans les méthodes volumétriques, on n'opère pas en mettant en présence du premier coup des qtés équivalentes des deux corps, comme l'implique la figure 40 : on ajoute au corps à doser le réactif peu à peu, par portions égales, et chacune de ces portions agit de moins en moins vite parce que le mélange s'épuise de plus en plus en corps à doser. Il arrive un moment où la dernière fraction ajoutée est si lentement transformée par le restant du corps à doser qu'on croit la réaction terminée ; cela revient à admettre que la réaction est complète quand on arrive au point C′, et l'on prend CC′ au lieu de OA pour la masse des corps correspondant à la réaction complète. L'erreur relative mesurée par le rapport $\frac{OA-CC'}{OA}$, que l'on commet ainsi peut être considérable, et cela, d'autant plus que la réaction est plus lente.

Fig. 41.

On peut cependant obtenir des résultats exacts en opérant *par comparaison*, de la façon suivante : au lieu d'apprécier le corps à doser d'après le poids du réactif contenu dans le vol. versé jusqu'au terme apparent de la réaction, on opère avec ce réactif sur un poids déterminé du corps qu'il s'agit de doser, et l'on s'attache à suivre absolument la même marche que pour l'essai proprement dit. L'allure de cette nouvelle opération sera représentée par une courbe semblable à la précédente (fig. 41) et l'on prendra de même $C_1C'_1$ comme terme de la réaction à la place de OA_1. En évaluant le titre du réactif d'après cette seconde opération, c'est donc le rapport $\frac{CC'}{C_1C'_1} \times P$ qui donnera la teneur de l'essai, P étant le poids du corps à doser mis en œuvre dans la seconde opération, alors que l'on devrait prendre l'expression $\frac{OA}{OA_1} \times P$. Mais si l'erreur relative commise dans les deux opérations est la même, on a :

$$\frac{OA - CC'}{OA} = \frac{OA_1 - C_1C'_1}{OA_1}, \text{ d'où : } \frac{CC'}{OA} = \frac{C_1C_1'}{OA_1},$$

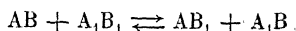
et

$$\frac{CC'}{C_1C'_1} = \frac{OA}{OA_1}.$$

Par conséquent, le résultat obtenu est rigoureusement exact, même

si l'erreur relative dans chaque opération est considérable, pourvu que l'on ait opéré exactement de la même manière dans chaque cas, et sur des poids aussi voisins que possible du même corps. C'est grâce à ce titrage par comparaison que les méthodes volumétriques par oxydation ou réduction sont susceptibles de donner des résultats exacts, même avec des erreurs relatives importantes, parfois même variables d'un opérateur à l'autre : tel est le cas p. e. du dosage volumétrique du Mn par la méthode de Volhard (203 *a*) où l'erreur relative atteint 5 p. 100, ce qui n'empêche pas d'obtenir des dosages très exacts à cause de la constance de cette erreur relative, quand on fait choix d'un mode opératoire bien déterminé.

b. **Méthodes basées sur les doubles décompositions salines.** — Dans ces méthodes, la réaction est généralement très rapide, et l'on n'a pas à craindre d'erreur par suite de la lenteur avec laquelle elle s'effectue ; en revanche, comme la réaction

$$AB + A_1B_1 \rightleftarrows AB_1 + A_1B$$

est limitée par la réaction inverse, il n'y a pas à proprement parler de terme de réaction. S'il s'agit p. e. de former un corps insol. A_1B, nous savons qu'en mélangeant AB et A_1B_1 en qtés rigoureusement équivalentes, le corps A_1B ne précipite pas intégralement, et le mélange est susceptible de précipiter aussi bien par un excès de AB que par un excès de A_1B_1 : c'est ainsi que dans la pr. de NO^3Ag par NaCl à équivalents égaux, il reste $\frac{1}{2000}$ de l'Ag en sol. (point de Mülder). Mais là encore, en titrant le réactif par comparaison avec un poids déterminé du corps à doser, on élimine l'erreur relative due à la solubilité du pr. dans le mélange. Si en effet on appelle V le vol. du réactif qui correspondrait à la réaction théorique, et α l'erreur relative que l'on commet en s'arrêtant au moment où il ne produit plus de pr., la teneur qui résulterait de cette opération serait V $(1+\alpha)$; mais si l'on titre le réactif par comparaison avec un poids P déterminé du corps à doser, exigeant un vol. théorique V' du réactif, ce qu'on prendra pour teneur de l'essai sera :

$$P \times \frac{V(1+\alpha)}{V'(1+\alpha)} = P \times \frac{V}{V'},$$

c'est-à-dire la teneur exacte, même si α est considérable. La seule condition à remplir est que l'erreur relative α soit la même dans l'essai et dans le titrage du réactif, ce qui exige qu'on opère sur des poids aussi

rapprochés que possible et toujours *dans le même sens* (titrage toujours direct, ou toujours en retour), de façon que α ait le même signe dans toutes les opérations.

35. Instruments employés dans les dosages volumétriques.

L'instrument indispensable est une *burette graduée*. Autrefois on employait de nombreux types (Gay-Lussac, burettes anglaises) qui avaient entre autres inconvénients ceux de ne pouvoir suivre d'une façon continue le niveau du liq. au fur et à mesure de son écoulement et de ne pouvoir les remplir que par tâtonnements. Les burettes de Mohr (fig. 42), employées exclusivement aujourd'hui, ne présentent pas ces inconvénients, le remplissage se faisant par le haut d'un tube gradué, et l'écoulement par le bas, au moyen d'un ajutage de petit diamètre.

Les burettes de Mohr sont fermées soit par un robinet en verre, soit par un caoutchouc muni d'une pince que l'on desserre pour faire écouler le liq. : si l'on s'en sert fréquemment, le robinet est préférable, si l'on s'en sert seulement de temps en temps, le caoutchouc vaut mieux, car les robinets se coincent facilement par cristallisation des sels ; mais le caoutchouc ne peut être employé avec certains corps oxydants (MnO^4K, I, etc.). L'obturation du caoutchouc peut être faite avec une perle en verre : il suffit de pincer le caoutchouc pour permettre l'écoulement du liq.

Les robinets doivent être fréquemment graissés pour éviter leur coincement : s'ils sont grippés par les sels cristallisés, le mieux est de les plonger dans de la glycérine qui s'insinue entre le robinet et son logement.

Les burettes ont 20 à 50 cmc. de capacité ; chaque cmc. est divisé en dixièmes, et la graduation part du haut de la burette.

Fig. 42.

a. ***Remplissage des burettes.*** — Pour éviter que le liq. ne mousse, on remplit les burettes avec un entonnoir à extrémité recourbée, de façon que le réactif glisse contre la paroi du tube sans produire d'éclaboussure. Il faut dépasser fortement le zéro, puis ouvrir brusquement en bas pour chasser complètement l'air de l'ajutage inférieur, et faire ensuite écouler goutte à goutte jusqu'à ce que le ménisque soit tangent au plan horizontal passant par le zéro. Il faut dans ce but mettre l'œil au niveau du zéro en se plaçant devant une fenêtre bien éclairée. Quand on a laissé écouler goutte à goutte le réactif pour un dosage, on lit de même la division où s'est arrêté le liq., en attendant une minute pour que le liq. adhérant aux parois ait eu le temps de se réunir entièrement au reste de la masse.

C'est toujours le bas du ménisque que l'on prend pour niveau du liq. lorsque la sol. titrée est transparente. On rend la lecture plus facile en mettant derrière le liq. un papier à bandes noire et blanche : en plaçant la bande noire horizontalement et un peu au-dessous du ménisque, le fond de celui-ci paraît noir et se détache mieux.

Si la liq. titrée est très foncée, on est obligé de se guider sur le bord supérieur du ménisque, en plaçant derrière une feuille de papier blanc.

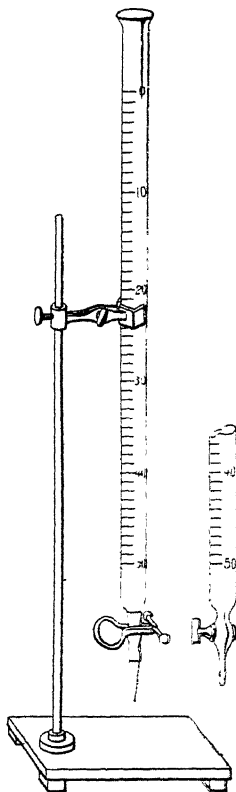
On peut se servir avantageusement des burettes à remplissage automatique reliées directement au flacon de réactif (burettes Berlemont, p. e.).

b. ***Pipettes jaugées.*** — On les emploie pour prélever un vol. déterminé de liq. : les unes sont à vol. variable, et sont de simples burettes de Mohr dont l'écoulement est réglé par le doigt, les autres sont à vol. constant et n'ont qu'un trait de repère ou deux (fig. 43).

Fig. 43.

Pour remplir une pipette, on plonge sa pointe dans le réactif, puis on aspire lentement par l'orifice supérieur, on bouche celui-ci rapidement avec le doigt *bien sec*, retire la pointe du liq. puis laisse écouler goutte à goutte jusqu'à ce que le ménisque soit tangent au plan passant par le cercle de jauge : on touche alors le flacon avec la pointe de la pipette pour détacher la goutte adhérant à celle-ci.

On laisse s'écouler le vol. qu'on désire avec les pipettes à vol. variable, et jusqu'au trait inférieur dans les pipettes jaugées à deux traits : l'écoulement doit être très lent (3 secondes environ par cmc.) pour ne pas laisser de gouttelettes adhérentes aux parois. Pour les pipettes à un seul trait, on doit appuyer à la fin de l'écoulement la pointe sur une paroi verticale mouillée pendant 30 sec. pour que le liq. retenu par capillarité s'écoule toujours de la même manière.

Les pipettes sont de 5, 10, 20, 25, 50, 100 et même 200 cmc. : l'erreur pour les pipettes à un trait, les plus employées, peut atteindre 1/1000 avec celles de 10 cmc.; elle descend à 1/10 000 pour les pipettes à 2 traits.

c. ***Ballons jaugés et éprouvettes graduées.*** — Pour les vol. plus considérables on se sert d'éprouvettes ou de verres gradués (l'approximation est alors très grossière) ou mieux de ballons jaugés à col étroit, de 50 cmc. à 2 lit., de préférence bouchés à l'émeri : les traits de jauge sont tracés de façon à obtenir le vol. correspondant à la graduation lorsque le plan horizontal passant par la ligne de jauge est tangent au ménisque.

d. ***Vérification des burettes, pipettes et ballons jaugés.*** — Le volume des burettes, pipettes et ballons jaugés doit être contrôlé en pesant l'eau qu'ils contiennent (éprouvettes et ballons), ou qu'ils laissent écouler (burettes et pipettes). Ne pas oublier que pour les pipettes, le vol. utilisé est celui qui s'écoule spontanément : le constructeur doit le régler de façon qu'il soit égal au vol. indiqué. Pour les ballons et éprouvettes, c'est le vol. *exact* jusqu'au trait de jauge qu'indique le chiffre de la graduation : si donc on doit transvaser une liq. mesurée dans un ballon jaugé, il faut rincer celui-ci et ajouter les eaux de lavage au liq. transvasé.

La vérification se fait comme il suit.

Pour un ballon jaugé p. e., on commence par tarer le ballon vide sur une bonne balance, puis on remplit d'eau jusqu'à ménisque tangent au plan de la jauge. On détermine le poids P de l'eau par double pesée, puis on prend la temp. t de l'eau avec un thermomètre. Si l'on appelle x le vol. à t degrés, on aura :

$\mathrm{P} = x \times$ (densité de l'eau à t°, moins le poids du litre d'air à t°), ou
$\mathrm{P} = x \times f(t)$, d'où $x = \mathrm{P} \times \varphi(t)$.

On peut calculer $\mathrm{R} = \varphi(t)$ pour chaque temp., et l'on n'a plus qu'à multiplier le poids trouvé P par le coefficient correspondant pour avoir le vol. exact à la temp. t.

Si l'on veut calculer le vol. que l'on aurait à 0°, 15°, 20°, etc., il faut, d'après l'équation $V = V_0 (1 + c\,t)$ où c représente le coeff. de dilatation cubique du verre, multiplier x par $\frac{1 + ct'}{1 + ct}$, t' étant la nouvelle temp. à laquelle on veut connaître le vol. du ballon.

Le tableau suivant donne à 0°, et de 13° à 26°, le coefficient R à t°, et les coeff. $R' = R \times \frac{1 + ct'}{1 + ct}$ pour t' égal à 0°, 15° et 20° (d'après Landolt et Börnstein) :

TEMP. DE L'EAU = t	R à t°	R' à 0°	R' à 15°	R' à 20°
0°	1,00126	1,00126	1,00163	1,00176
13	165	133	170	183
14	178	143	181	193
15	192	155	192	205
16	207	167	204	217
17	223	180	218	230
18	240	195	233	245
19	258	211	248	261
20	278	228	266	278
21	299	246	284	296
22	320	265	303	315
23	343	285	322	335
24	366	306	343	356
25	390	327	365	398
26	417	352	390	402

Ce tableau suffit pour tous les usages, en interpolant au besoin pour les temp. intermédiaires.

Pour les burettes et les pipettes, on pèse le poids d'eau qu'elles laissent écouler à une temp. t°, et l'on passe des poids aux vol. avec les coefficients R (recueillir l'eau dans un vase qu'on bouche aussitôt pour éviter les pertes par évaporation pendant les pesées). Pour les burettes de Mohr, on pèse l'eau s'écoulant de 5 en 5 ou de 10 en 10 cmc., et l'on dresse au moyen de ces chiffres une table de correction des lectures faites sur l'appareil. On peut aussi faire ces vérifications par pesée de mercure écoulé, mais la méthode à l'eau avec une bonne balance est d'une exactitude très suffisante.

En pratique, l'exactitude des vol. indiqués n'a pas en général d'intérêt, et c'est le *rapport* seul des vol. d'un même appareil et des différents vases jaugés employés dans un laboratoire qu'il importe de connaître : on peut alors se contenter de procéder par comparaison des poids d'eau contenus ou écoulés à la même temp. ; si l'exactitude des rapports des vol. n'est pas rigoureusement réalisée, on doit dresser une table de ces rapports en prenant p. e. le ballon de 1 lit. pour unité, de façon à faire au cours des essais les corrections nécessaires.

e. ***Liqueurs employées en titrimétrie.*** — On peut les classer en liq. agissant par *saturation* (acides et bases employés en alcalimétrie et acidimétrie), par *précipitation* (liq. titrées de NO^3Ag, NaCl, etc.), par *oxydation* (MnO^4K, I, $Cr^2O^7K^2$, etc.) et par *réduction* (SO^4Fe, sulfate de fer et d'amm. ou sel de Mohr, hyposulfite de Na, etc.). Leur composition et leur usage seront indiqués à propos des dosages spéciaux pour lesquels elles sont employées.

La préparation des liq. titrées se fait en dissolvant un poids déterminé du réactif dans de l'eau qu'on amène ensuite à un vol. déterminé dans des ballons jaugés, à la temp. du laboratoire (agiter vivement, en retournant 30 fois le ballon col en bas, pour que le liq. soit bien homogène). La concentration se règle en général de façon

à avoir le plus de netteté possible dans le terme de la réaction. Dans certains cas, notamment en acidimétrie et alcalimétrie, on emploie d'après l'usage introduit par Mohr, des sol. dites *normales* contenant l'*équivalent* du réactif dissous dans 1 litre : les sol. se correspondent ainsi cmc. à cmc. On emploie de même des sol. déci-normales et centi-normales.

Toutes les liq. titrées susceptibles de s'altérer à la longue, par hydrolyse ou par action de l'air, doivent être nécessairement retitrées par comparaison, avant de s'en servir pour un essai.

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE DES GAZ

L'analyse des mélanges gazeux présente un grand intérêt dans les mines et la métallurgie. Dans les houillères, la proportion de grisou est un des éléments les plus importants à connaître pour la sécurité de l'exploitation ; dans les opérations métallurgiques, la composition des gaz sortant des hauts fourneaux, des gazogènes et des fours de chauffage est une donnée nécessaire pour régler la marche de ces appareils.

La recherche et le dosage du grisou comportent des procédés spéciaux dont le principe sera exposé à propos du méthane (116 *b*).

Pour les mélanges gazeux quelconques, se présentant dans les mélanges artificiels des laboratoires ou se dégageant des app. industriels métallurgiques, il existe des procédés variés, appropriés à chaque cas, mais dérivant tous de deux méthodes générales seulement dont nous indiquerons le principe : la méthode *eudiométrique* et la méthode par *réactifs absorbants*.

36. Méthode eudiométrique.

Elle n'est applicable qu'aux gaz combustibles : hydrogène, oxyde de carbone, cyanogène, et carbures d'hydrogène gazeux.

On introduit un vol. V mesuré du gaz dans l'eudiomètre à mercure, on y fait passer un vol. déterminé V_1 d'oxygène pur suffisant pour que la combustion soit complète, c'est-à-dire pour que tout le carbone soit transformé en CO^2 et l'hydrogène en eau. Il faut donc connaître d'avance assez exactement la composition du gaz pour employer un excès suffisant, mais non exagéré, d'oxygène ; un trop grand excès d'oxygène jouerait le rôle de gaz inerte rendant la combustion incomplète, une qté insuffisante donnerait CO au lieu de CO^2. L'oxygène préparé par calcination de ClO^3K avec addition d'un peu de MnO^2, doit être purifié par KOH pour enlever Cl et les composés oxygénés de Cl.

Le vol. total initial est donc $V+V_1$. On fait passer une étincelle électrique dans le mélange au moyen de fils de platine traversant l'éprouvette. Il y a détonation, l'eau formée se condense et l'on a une diminution de vol. v que l'on note. On introduit alors de la potasse qui absorbe CO^2 et l'on note la nouvelle diminution du vol. v_1. Ces vol. sont ramenés à la même pression et à la même temp., et l'on déduit les proportions de H,CO, etc. des équations de combustion de chacun de ces gaz, comparées aux différents vol. mesurés.

Il faut, pour que le problème puisse être résolu, qu'il y ait autant d'équations distinctes que d'inconnues, ce qui n'est possible que si le mélange contient deux gaz au plus. En effet, soit x, y, z, etc. le vol. de chaque gaz différent contenu dans le mélange ; on calcule facilement d'après l'équation de combustion de chaque gaz le volume total v de vapeur d'eau formée :

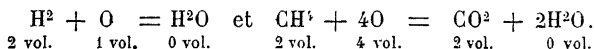
$$ax + by + cz + \ldots = v;$$

de même on calcule le vol. total v_1 de CO^2 formé :

$$a_1x + b_1y + c_1z + \ldots = v_1.$$

On n'a donc, quel que soit le mélange, que deux équations distinctes qui ne peuvent être établies que si l'on connaît les coefficients $a, b, c\ldots$ $a_1, b_1, c_1\ldots$, à employer, c'est-à-dire la nature de chaque gaz contenu dans le mélange. Si donc il y a plus de deux gaz, le problème reste indéterminé.

Prenons p. e. un mélange d'hydrogène et de méthane. Les équations de combustion sont :

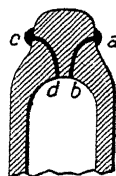
$$\underset{2\text{ vol.}}{H^2} + \underset{1\text{ vol.}}{O} = \underset{0\text{ vol.}}{H^2O} \quad \text{et} \quad \underset{2\text{ vol.}}{CH^4} + \underset{4\text{ vol.}}{4O} = \underset{2\text{ vol.}}{CO^2} + \underset{0\text{ vol.}}{2H^2O}.$$

Soit v la diminution de vol. après passage de l'étincelle (contraction par condensation d'eau), v_1 la diminution de vol. après absorption de CO^2; appelons x le vol. d'hydrogène, et y le vol. de méthane. Les deux équations de combustion nous permettent d'écrire :

$$\frac{3}{2} x + 2y = v \text{ et } y = v_1.$$

Le problème peut être alors résolu. Mais si, en sus de H et CH^4, il y avait CO, ou C^6H^6, etc., le problème serait indéterminé : c'est pourquoi il est nécessaire, pour analyser un mélange gazeux complexe, de pouvoir absorber par des réactifs chimiques tous les gaz, sauf H et CH^4 qui peuvent alors être déterminés par la méthode eudiométrique.

L'*eudiomètre* le plus employé est l'eudiomètre à mercure de *Riban*. Il se compose d'une éprouvette graduée en cristal de 3 mm. d'épaisseur, 15 à 18 mm. de diamètre et 20 à 30 cm. de longueur, sur la calotte de laquelle se trouve soudée une petite masse de cristal (fig. 44) traversée par deux fils de platine *ab*, *cd*. Ces fils, destinés à conduire le courant, se terminent à l'extérieur par deux petites boules *a* et *c*, tandis que les extrémités entre lesquelles doit jaillir l'étincelle ne font aucune saillie à l'intérieur de l'éprouvette, et aboutissent au ras de la paroi intérieure en deux points distants de 1 à 2 mm.

Fig. 44.

L'inflammation est produite par une bobine Ruhmkorff au moyen d'une mâchoire à deux pôles venant s'appliquer sur les boules *a* et *c*. On obture incomplètement l'eudiomètre pendant l'explosion, au moyen

d'un petit bouchon de liège échancré qu'on appuie fortement à l'aide du support contre le fond de la cuve à mercure.

Lorsque le gaz combustible est très dilué dans un gaz inerte, la combustion peut être incomplète ou nulle, même avec O en excès. On pare à cette difficulté en ajoutant un mélange de $H^2 + O$ (gaz tonnant de la pile) dont la combinaison dégage une chaleur suffisante pour entraîner la combustion du gaz combustible dilué. Il faut vérifier que les gaz provenant de la pile brûlent sans résidu. On doit les obtenir par électrolyse d'eau faiblement sulfurique, et pas trop froide pour éviter la formation d'a. persulfurique qui donnerait un excès d'hydrogène par rapport à l'oxygène.

Toutes les mesures doivent être faites à des temp. et à des tensions de vapeur d'eau connues. Le plus simple est d'avoir toujours les mêmes au cours des opérations ; pour cela, on transporte avec une cuiller en fer l'eudiomètre dans une cuve à eau, de façon que les gaz soient toujours saturés d'humidité et à la temp. de la cuve à eau : on note chaque fois la pression et on ramène chaque vol. à 0° et 760 mm., en tenant compte de la tension de vapeur d'eau correspondant à la temp. de la cuve à eau.

37. Méthode par les réactifs absorbants ; dosages gazométriques.

Le principe consiste à faire passer un seul des gaz à la fois à l'état liquide ou solide par des réactifs appropriés. On mesure les vol. V_1 et V_2 du mélange avant et après absorption, en notant à chaque mesure la pression et la temp. ; si l'absorbant est un liq., on tient compte de sa tension de vapeur à la temp. donnée. On calcule le vol. V du gaz absorbé, ramené à 0° et 760 mm., par la formule :

$$V = \frac{V_1(H_1 - f_1)}{760(1 + \alpha t_1)} - \frac{V_2(H_2 - f_2)}{760(1 + \alpha t_2)},$$

H et f étant exprimés en mm. de mercure.

Si l'absorption peut être faite en peu de temps, on opère à pression et temp. constantes, en entourant les récipients d'eau à temp. invariable. On peut avoir toujours la même tension de vapeur en lavant l'appareil avec un même liq. (eau, ou mieux eau salée dissolvant moins les gaz), et le rapport de la diminution de vol. au vol. initial donne immédiatement la teneur en vol. du gaz considéré.

Les réactifs les plus usités sont les suivants classés dans l'ordre où ils doivent être employés pour agir seulement sur chaque gaz considéré et pas sur ceux qui suivent :

Acétate de plomb. — Absorbe H^2S seulement.

Bichromate de potassium. — Absorbe SO^2 qui est transformé en SO^4H^2.

Potasse. — En solution, absorbe immédiatement CO^2 (se rappeler qu'elle absorbe aussi H^2S, SO^2, etc.).

Pyrogallate de potassium. — Absorbe immédiatement l'oxygène en se colorant en brun foncé (absorbe aussi tous les gaz précédents). Il a l'inconvénient de dégager un peu de CO (voir 41 *a*) : aussi lorsqu'on doit doser dans l'air des traces de CO au point de vue physiologique, on doit s'interdire de faire ce dosage sur une prise d'essai traitée antérieurement par le pyrogallate de potassium.

Brome. — Le brome, qui doit être employé forcément sur la cuve à eau, à cause de son action sur le mercure, absorbe les carbures éthyléniques par formation de produits d'addition liquides. On emploie surtout l'eau bromée ; après absorption, on enlève l'excès de Br par lavage à la potasse.

Chlorure cuivreux. — Absorbe, en sol. HCl l'oxyde de carbone, en sol. amm. l'acétylène et CO. On le prépare en laissant dans un flacon bien bouché une sol. HCl de NaCl et de chlorure cuivrique, avec de la tournure de Cu qui ramène $CuCl^2$ à l'état de Cu^2Cl^2, maintenu en sol. par NaCl. Pour l'avoir ammoniacal, on ajoute NH^3 en excès, jusqu'à redissolution du pr. initial, à une certaine qté du liq. précédent au moment de l'emploi (se rappeler que Cu^2Cl^2 absorbe énergiquement l'O).

Sulfate ferreux. — Absorbe complètement NO à froid en devenant brun ; absorbe aussi lentement l'oxygène.

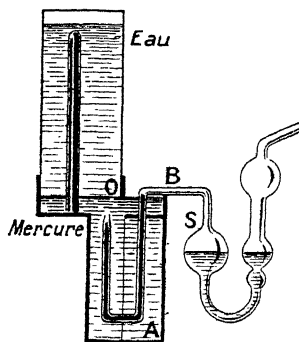
a. **Appareils pour l'analyse des gaz par absorption.** — Les opérations sont faites soit sur l'eau, soit sur le mercure suivant les gaz contenus dans le mélange : l'eau dissout en effet SO^2, CO^2, H^2S, NH^3, les hydracides, etc.

Opérations sur le mercure : appareil Doyère. — L'app. le plus simple est la cuve à mercure pour pipette Doyère (fig. 45). Les gaz sont introduits dans des éprouvettes graduées pleines de mercure et déposées sur le dessus de la cuve, dans un réservoir plein d'eau maintenant la temp. constante. On remplit d'abord complètement l'éprouvette de mercure. Pour cela, si l'on n'a pas une cuve assez grande pour remplir par immersion et retourner, on remplit l'éprouvette presque complètement de mercure, ramasse les bulles d'air restées sur la paroi par un mouvement de va-et-vient en tenant l'éprouvette très inclinée, retourne celle-ci sur la cuve en bouchant l'orifice avec le doigt et aspire le peu d'air qui reste avec une pipette recourbée dont la pointe peut atteindre le haut de l'éprouvette.

Fig. 45.

On introduit alors dans l'éprouvette le gaz contenu dans la boule S d'une pipette Doyère OBS (ou tout autre app. similaire, pipette Salet, etc.) et l'on mesure V, H et f. Si la tension f de vapeur d'eau n'est pas bien connue, le mieux est d'opérer avec des gaz soit desséchés sur SO^4H^2, soit saturés d'humidité en se servant d'éprouvettes à parois mouillées.

Le réactif est alors introduit avec une pipette recourbée. On agite au moyen d'un agitateur en verre recourbé, à tige à bout aplati montant jusqu'au haut de l'éprouvette ; on sépare le gaz du réactif au moyen de la pipette Doyère remplie de mercure jusqu'en O, et pour cela on enfonce la pointe O jusqu'au haut de l'éprouvette, aspire le gaz, s'arrête au moment où le réactif va pénétrer dans la pipette, abaisse alors l'orifice O dans le mercure de la cuve et aspire de nouveau : le mercure entrant dans le siphon, isole le gaz et le maintient dans la pipette, d'où on peut le transvaser dans une autre éprouvette remplie de mercure.

La pipette Doyère sert surtout pour mettre en contact le gaz avec les réactifs (une pipette par réactif). On remplit la pipette de mercure jusqu'en O puis on aspire le réactif, ensuite le gaz déjà mesuré dans une éprouvette, et enfin du mercure pour remplir le siphon OAB et isoler le gaz. On agite commodément dans la boule S le gaz et le réactif qui offre une large surface de contact, et l'absorption est ainsi rapide. On transvase ensuite le gaz dans une autre éprouvette graduée pour le mesurer ; après quoi on procède à une autre réaction.

Opérations sur l'eau : burette Bunte. — Quand les gaz sont insol. ou très peu sol. dans l'eau, on peut alors se servir d'appareils d'un maniement beaucoup plus commode tels que la burette Bunte perfectionnée, avec robinet spécial, du modèle de la Compagnie parisienne du gaz (fig. 46).

Elle se compose d'une éprouvette verticale A graduée, en verre, d'environ 0m,50 de hauteur, et d'un peu plus de 100 cmc. de capacité, rétrécie à ses deux extrémités qui sont munies de robinets. Elle porte une graduation allant de bas en haut de 0 à 100, correspondant à 100 cmc. divisés en cinquièmes de cmc. La graduation se continue au-dessous du zéro sur un vol. de 10 cmc.

L'éprouvette est surmontée d'un réservoir B et terminée en bas par une pointe effilée *c*. Elle est entourée d'un manchon en verre D plein d'eau, dont la masse est assez grande pour que les variations de temp. soient négligeables.

Le robinet inférieur *b* est à simple voie ordinaire. Le robinet supérieur *a* est percé de deux conduits (fig. 47), l'un *r* identique à celui des robinets ordinaires à simple voie, l'autre *st* recourbé dans un plan perpendiculaire au conduit *r* : ces deux conduits ne communiquent pas

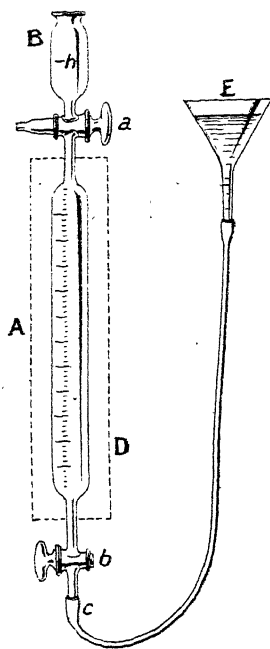



Fig. 46.

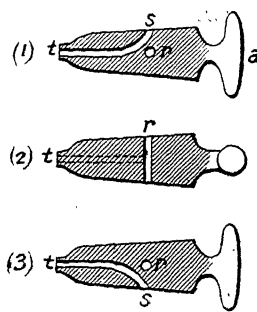



Fig. 47.

entre eux. Dans la position (1) le bas du réservoir B communique avec le canal *st*, et l'éprouvette A est obturée. Si l'on tourne de 90° dans le sens des aiguilles d'une montre (2), le conduit *r* est vertical et l'éprouvette A communique avec le réservoir B ; si l'on tourne encore de 90° (3) le conduit *r* redevient horizontal, le bas du réservoir B est bouché et c'est l'éprouvette A qui communique avec l'extérieur par le canal *st*. Si l'on tourne encore de 90°, on obtient une position équivalente à (2). En inclinant à 45° sur l'axe de l'éprouvette la tête du robinet, on intercepte toute communication du haut de l'éprouvette avec l'extérieur.

La combinaison des mouvements des robinets *a* et *b*, et d'un aspirateur E formé d'un entonnoir relié à la pointe *c* par un tube en caoutchouc, permet d'introduire le gaz à analyser par le canal *st*, d'en mesurer le vol., d'introduire dans l'éprouvette les réactifs placés dans le réservoir B, de les expulser par la pointe *c*, de laver le gaz et de le remesurer. On opère pour cela comme il suit :

On remplit d'eau tout l'appareil en élevant E, ouvrant *b* et mettant *a* dans la position (2) ; on remplit en même temps le réservoir B d'eau.

Pour introduire le gaz dans l'app. plein d'eau, *a* étant à 45° et *b* fermé, on engage un tube en caoutchouc dans la pointe *t*, remplit d'eau le tube en caoutchouc en mettant *a* dans la position (1), ajuste le caoutchouc sur le réservoir où se trouve le gaz et aspire celui-ci dans la burette, en abaissant E, ouvrant *b* et mettant *a* dans la position (3). On ferme alors *a* en le mettant à 45°, puis *b*, met *a* dans la position (2)

et s'arrange pour que l'eau dans le réservoir B affleure au trait *h* (toutes les mesures de vol. se font d'ailleurs sous la même pression : pression atmosphérique, plus la hauteur d'eau constante de *a* à *h*) ; enfin on met *a* à 45°.

Pour introduire un réactif liquide, le faire agir, l'expulser et laver l'éprouvette A, on opère ainsi :

On place *a* dans la position (1) et verse quelques gouttes du réactif pour expulser l'air de la partie étranglée du réservoir B, puis on tourne *a* à 45° et achève de remplir B. Après quoi on met *a* dans la position (2), et ouvre *lentement* le robinet *b*, le caoutchouc étant enlevé : l'eau s'écoule par en bas, le réactif entre par le haut et glisse le long des parois de l'éprouvette, offrant ainsi une grande surface d'absorption. On ferme alors *b*, l'absorption continue et l'on ouvre *b* de temps en temps pour renouveler le réactif. Il faut surveiller le niveau du réactif dans le réservoir B pour éviter des rentrées d'air, et rajouter au besoin de temps en temps du réactif ; quand on verse celui-ci, on doit fermer *b* et *a*, pour éviter que les bulles d'air entraînées par le liq. ne soient aspirées dans l'éprouvette A.

L'absorption terminée, on lave l'éprouvette en remplaçant le réactif par de l'eau pure avec les mêmes opérations que pour l'introduction des réactifs, et réitérant plusieurs fois la circulation de l'eau pure ; puis on remesure le vol. du gaz restant, *b* étant fermé, *a* dans la position (2) et l'eau montant jusqu'au trait *h*, après quoi on passe au réactif suivant.

Voici p. e. comment on fait l'analyse des gaz de gazogènes, pouvant contenir N, CO, CO^2, O, H, CH^4 et des hydrocarbures non saturés (en remplaçant l'eau pure par de l'eau saturée de NaCl où CO^2 est très peu sol.) :

1° On absorbe CO^2 par une lessive de KOH ;

2° On absorbe l'oxygène par le pyrogallate de K en excès ;

3° Les hydrocarbures non saturés sont absorbés par l'eau bromée, puis on fait un lavage à la potasse ;

4° On absorbe CO par Cu^2Cl^2 en sol. HCl.

On fait alors passer le gaz dans l'eudiomètre Riban, pour avoir la composition du résidu en N, H et CH^4, après avoir ajouté dans l'éprouvette même un excès mesuré d'oxygène avant l'introduction dans l'eudiomètre Riban ; on n'opère au besoin que sur une fraction du vol. total. On fait passer l'étincelle électrique et plonge l'eudiomètre dans l'eau pure pour ramener le tout à la temp. ambiante. On note la diminution de vol. (H^2O), puis absorbe CO^2 par de petits fragments de KOH introduits dans l'eudiomètre sur le mercure, et on remesure le vol. sur l'eau : les deux diminutions de vol. observées v et v_1 jointes aux équations de combustion permettent de calculer comme on l'a vu plus haut (36) les vol. d'hydrogène et de méthane contenus dans le mélange ; l'azote s'obtient par différence.

Appareil Orsat, type du Creusot. — On a construit un grand nombre d'app. plus compliqués comme disposition que la burette Bunte, mais permettant de se passer de l'analyse eudiométrique finale en faisant la combustion dans le même appareil, soit par l'étincelle électrique (app. Dupré où tout se fait sur le mercure), soit par une spirale de platine incandescente qui a l'avantage de pouvoir produire la combustion sans explosion, ce qui est préférable pour la conservation de l'appareil (app. Orsat). Il existe de nombreux dispositifs basés sur ces deux principes : on décrira seulement un app. type Orsat en usage au Creusot pour l'analyse des gaz de hauts fourneaux.

Cet app. (fig. 48) se compose d'un châssis en bois de $0^m,80$ de haut sur $0^m,80$ de large, soutenant :

1° Un mesureur A en communication avec un aspirateur B plein d'eau, permettant de transvaser par refoulement ou aspiration les gaz en expérience, par un tube capillaire *aa'*. Le mesureur A est étranglé sur une assez grande hauteur pour rendre les lectures plus précises. Le zéro part du haut du mesureur ; on néglige le vol. contenu dans le tube *aa'*. Les divisions n'existent que dans la partie étranglée, ce qui convient à des gaz renfermant forcément une forte proportion d'azote. Le mesureur A est entouré d'un manchon plein d'eau servant de régulateur de temp. ; l'aspirateur B peut être maintenu à une hauteur quelconque : toutes les mesures de vol. sont donc faites à la même pression (pression atmosphérique) et au contact

d'eau pure (même tension de vapeur). On n'a donc aucune correction à faire pour les différences de pression ou de temp. d'une lecture à l'autre.

2° Trois flacons sur une planchette, contenant : le premier de la potasse, le second du pyrogallate de potasse, le troisième du chlorure cuivreux. Ces trois flacons communiquent chacun avec un flacon semblable posé au-dessous et plein du même liq. ; les flacons supérieurs sont bouchés avec une cloche en verre rodée, terminée à la partie supérieure par un tube en verre relié par un caoutchouc à un tube de verre *t* capillaire à robinet, branché sur le tube capillaire *aa'*. Par le jeu même des opérations, après une analyse tout est plein des liq. correspondants jusqu'aux robinets *r*, *r'*, *r''* qui sont fermés.

3° Un appareil spécial pour la combustion des hydrocarbures, formé d'un vase en verre plein d'eau C dans lequel plonge une petite cloche se prolongeant. à la

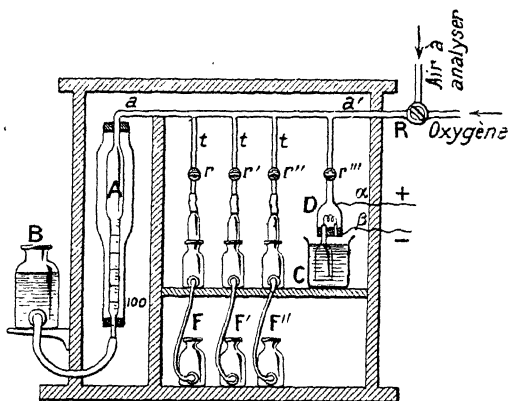



Fig. 48.

partie supérieure, par un tube pénétrant à travers un bouchon en caoutchouc dans la chambre à combustion D reliée au tube *aa'* par un tube à robinet. Le bouchon est traversé par deux tiges métalliques reliées par un fil fin de platine en spirale, et pouvant être mises en connexion avec les pôles d'une pile suffisante pour faire rougir le fil sans aller jusqu'à la fusion.

Pour faire une analyse, les robinets *r*, *r'*, *r''* étant fermés et le mesureur A plein d'eau, on ouvre R et l'on aspire le gaz à analyser en abaissant B ; quand on a un vol. convenable, on ferme R et mesure le vol. sous la pression atmosphérique.

Pour doser CO^2, on ouvre *r* et fait passer le gaz dans le flacon à potasse en soulevant B jusqu'à ce que l'eau arrive au sommet du mesureur, au trait zéro. On ferme alors *r*, puis agite le flacon à potasse pour absorber CO^2 ; on ouvre *r*, puis en élevant le flacon F jusqu'à ce que la potasse arrive au robinet *r* qu'on ferme alors, on fait rentrer le gaz dans le mesureur A, où on lit le nouveau vol. sous la pression atmosphérique : la différence des vol. représente CO^2.

Le dosage de l'oxygène et de CO s'opère de même avec les deux flacons suivants.

Pour doser les hydrocarbures, on introduit par R un vol. d'oxygène plus que suffisant pour les brûler complètement : on referme R et lit le volume. La chambre de combustion D était déjà pleine d'eau ainsi que la cloche C à la fin de l'analyse précédente ; on ouvre *r'''*, on fait passer le gaz dans la chambre D de façon à mettre à sec la spirale de platine et l'on fait passer le courant. Les gaz combustibles viennent brûler au contact du platine rouge blanc sans qu'il y ait explosion, si la temp. du fil n'est pas excessive, et en haussant et baissant B on favorise la combustion complète par le va-et-vient du gaz de la cloche C dans la chambre D et *vice versa*.

La combustion étant terminée (en une min. au plus), on abaisse B pour faire remonter l'eau jusqu'au robinet *r'''* qu'on ferme, et l'on mesure le nouveau vol. On

absorbe ensuite par le flacon à potasse le CO^2 produit, et note la diminution de vol., ce qui permet de déduire les vol. d'H et de CH^4 comme on l'a vu plus haut.

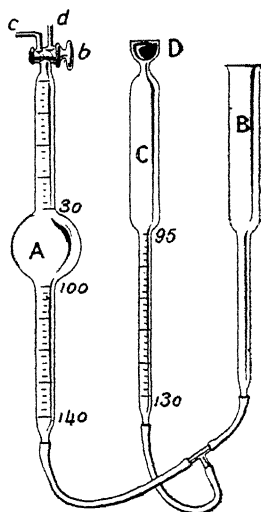
b. **Dosages gazométriques : volumètre à gaz universel de Lunge.** — La burette de Bunte et l'app. Orsat permettent de faire une analyse centésimale en volume sans avoir besoin de faire les corrections de temp. et de pression, quand toutes les lectures sont faites à la même temp. et à la pression atmosphérique. Cette simplification tient à ce que l'on est parti d'un vol. gazeux déterminé ; mais il n'en est plus de même si l'on part d'un *poids* déterminé d'un corps solide ou liquide dont on retire un gaz par une réaction chimique appropriée : dans ce cas, pour avoir le poids du gaz, il faut, après avoir mesuré le vol. dans la burette de Bunte ou le mesureur de l'app. Orsat, ramener ce vol. à 0° et 760 mm. (en diminuant la pression barométrique observée de la tension maxima de vapeur d'eau f correspondant à la temp.) et ce n'est qu'après avoir effectué ces corrections qu'on peut multiplier le vol. V_0 ainsi calculé par la densité du gaz obtenu et le poids du litre d'air, pour avoir le poids du gaz. Si l'on a beaucoup d'analyses semblables à faire, ces calculs font perdre beaucoup de temps et il y a un très grand intérêt pour les laboratoires industriels à pouvoir les accélérer : c'est à quoi est arrivé Lunge dans un app. mesureur connu sous le nom de *volumètre à gaz universel* pouvant servir à un grand nombre de dosages gazométriques tels que ceux des nitrates et nitrites, de l'hypochlorite de chaux, de MnO^2, H^2O^2, etc.

Fig. 49.

Le dispositif de Lunge se compose d'un app. de dégagement variable avec le dosage à effectuer, et qui sera étudié dans chaque cas spécial, et de l'app. de mesurage qui est le même dans toutes les analyses.

L'*appareil de mesurage* (fig. 49) est formé de trois tubes en verre A, B, C, supportés par des pinces à ressort que l'on peut faire mouvoir le long de tiges verticales. A l'extrémité inférieure de chacun des tubes sont ajustés des tuyaux de caoutchouc fixés par leurs extrémités libres aux trois branches d'un tube de verre en forme de T, qui fait communiquer ensemble les trois récipients A, B, C. Comme l'app. doit être rempli de mercure, les tuyaux sont en caoutchouc épais et assujettis par des fils de fer sur les tubes en verre.

Le milieu du tube mesureur A est formé d'une boule de 70 cmc. de capacité ; de part et d'autre, il est divisé en dixièmes de cmc. et comporte 30 cmc. au-dessus de la boule, 40 cmc. au-dessous, soit en tout 140 cmc.

Le haut du mesureur A porte un robinet à double voie permettant de le faire

communiquer à volonté avec les tubes *c* ou *d*. ou de fermer complètement le mesureur. Le tube *c* sert a faire communiquer A avec l'app. de dégagement et *d* avec l'app. d'absorption. B est le tube de niveau qui sert à régler le niveau du mercure a hauteur voulue en A et C.

· La partie originale du volumètre Lunge est le tube C dit *tube de réduction* dispensant de toutes les corrections de pression et de température. Il est gradué dans sa partie rétrécie en dixièmes de cmc., de 95 à 130 cmc. Il se continue à sa partie supérieure par un col de verre très épais surmonté d'une coupe en verre D. Dans le col de verre se trouve un bouchon de verre conique et effilé, parfaitement rodé. graissé au suif pour l'empêcher de gripper et de laisser échapper les gaz ; au moyen de rainures pratiquées dans le bouchon et son logement, on peut faire communiquer, en les mettant en regard, la coupe D et le tube C. Pour empêcher la rentrée de l'air dans le tube de réduction. on verse du mercure sur le bouchon jusqu'à 1 cm. du bord de la coupe.

Le tube de réduction est disposé une fois pour toutes pour fonctionner de la manière suivante. On lit dans le laboratoire la pression barométrique et la température, et l'on calcule avec ces données le volume V d'air, saturé d'humidité à cette pression et à cette temp., qui occuperait exactement 100 cmc. à l'état sec, à 0° et 760 mm : soit p. e. 109cmc,9 ce vol. qui correspondrait à la temp. de 18° et à la pression de 755 mm. On remplit les tubes ABC de mercure de façon que le niveau en C arrive exactement à 109cmc,9 (on a introduit au préalable quelques gouttes d'eau dans C pour que l'air soit saturé d'humidité), les trois tubes étant ouverts en haut. On ferme alors hermétiquement le bouchon du tube C, et le tube réducteur est prêt à fonctionner. Etant donné en effet un gaz saturé d'humidité (ce qui est le cas ordinaire dans toutes les méthodes gazométriques) à mesurer dans le tube A, on amène, en déplaçant convenablement les tubes sur leurs supports, le mercure à avoir le même niveau dans les tubes A et C et à affleurer exactement à la division 100 dans le tube C : on n'a plus qu'à lire le vol. occupé dans A par le gaz pour avoir sans calcul son vol. ramené à 0° et 760 mm., ce qui est évident puisque les pressions en A et C sont les mêmes, et que le gaz du tube de réduction C a été ramené au vol. qu'il occuperait à 0° et 760 mm.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE IV

HYDROGÈNE — OXYGÈNE — EAU

HYDROGÈNE

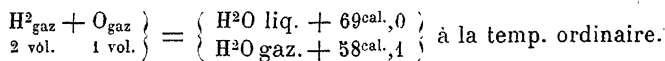
H = 1,008.

Etat naturel. — L'hydrogène existe à l'état libre dans les dégagements gazeux des volcans, mélangé à H^2S, CO^2, des hydrocarbures, etc. : il provient sans doute de l'action de la vapeur d'eau à haute temp. sur des roches contenant des composés ferreux (A. Gautier). Il se rencontre à l'état occlus dans certains fers météoriques, et forme environ la moitié en vol. du gaz d'éclairage.

Il existe surtout à l'état de combinaisons : dans les acides (HCl, SO^4H^2, etc.), les bases (KOH, etc.), l'eau, les matières organiques, etc.

38. Propriétés analytiques et dosage de l'hydrogène.

L'hydrogène fonctionne toujours comme monovalent. C'est un gaz incolore, inodore, et sans saveur : d = 0,06947 ; poids du litre à 0° et 760 mm. : $0^{gr},0898$. Il est très peu sol. dans l'eau (18 cmc. par lit. à 15°) ; combustible, conformément à l'équation :

$$\left.\begin{matrix} H^2_{gaz} + O_{gaz} \\ \text{2 vol.} \quad \text{1 vol.} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} H^2O \text{ liq.} + 69^{cal.},0 \\ H^2O \text{ gaz.} + 58^{cal.},1 \end{matrix}\right\} \text{ à la temp. ordinaire.}$$

La détonation du mélange d'H et d'O ou d'air peut être provoquée par une flamme, une étincelle électrique ou du platine très divisé (mousse ou noir de Pt) ; un fil de Pt porté au rouge par un courant électrique produit la combustion sans détonation.

L'hydrogène à l'état naissant est doué d'affinités énergiques, mais à l'état de gaz libre il n'est absorbé d'une façon appréciable par aucun réactif à la temp. ordinaire. Un mélange à poids égaux de CuO et PbO fondus ensemble et concassés en morceaux (réactif de Péligot) absorbe

l'hydrogène quand on le chauffe légèrement; ce réactif permet de séparer H des hydrocarbures sur lesquels il est sans action à la temp. où il commence à absorber H. Le noir de Pt ou de Pd l'absorbe à la temp. ordinaire, mais avec forte élévation de temp. susceptible de décomposer les hydrocarbures.

Au rouge, H réduit beaucoup d'oxydes et sulfates métalliques (Fe^2O^3, SO^4Cu, etc.) ; de là, l'emploi fréquent d'H comme réactif réducteur dans les analyses quantitatives, notamment pour les calcinations en creuset de Rose ou en tube de porcelaine, d'oxydes ou de sulfures en atmosphère très réductrice. Quand on a besoin d'H très pur, on emploie les procédés habituels de purification (SO^4H^2, puis KOH, puis Cu au rouge, et enfin $CaCl^2$, ou plus simplement une sol. alcaline de MnO^4K). Le plus souvent on se contente de préparer H au moyen de Zn pur et d'HCl ou SO^4H^2 purs, et de le dessécher dans un flacon laveur à SO^4H^2 suivi d'un tube en U à ponce sulfurique ; on doit ajouter quelques gouttes de SO^4Cu ou de $PtCl^4$ à l'acide pour favoriser le dégagement d'H.

Dosage de l'hydrogène. — L'hydrogène contenu dans un *mélange gazeux* peut être dosé en volume ou en poids.

Le *dosage en volume* se fait ordinairement au moyen de l'eudiomètre, comme on l'a déjà vu (36), en provoquant par une étincelle électrique l'inflammation du mélange d'H avec un vol. suffisant d'oxygène : le vol. de l'H est égal, d'après l'équation de combustion, aux 2/3 du vol. qui a disparu, l'eau formée étant condensée à la temp. ordinaire. On ramène ce vol. à 0 et 760 mm., en tenant compte de la tension *f* de la vapeur d'eau, et l'on a le poids de l'H en multipliant le vol. obtenu par le poids du lit. d'H = 0 ^{gr},0898.

On peut aussi opérer la combustion de l'H au moyen d'un fil de Pt porté au rouge, soit dans les appareils du type Orsat (37), soit dans les appareils grisoumétriques fondés sur le même principe et qui seront décrits au méthane (116 *b*).

L'hydrogène à l'état de combinaison dans les matières organiques, ou à l'état d'eau dans les substances minérales hydratées, se dose *en poids*, par dégagement à l'état de vapeur d'eau H^2O, dont le poids est déterminé par les méthodes spéciales qui seront étudiées au dosage de l'eau (44), et à l'analyse élémentaire des matières organiques (119) :

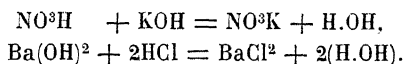
100 p. d'eau correspondent à 11 p. 190 d'hydrogène.

Enfin l'hydrogène contenu dans les acides sous forme de cathion H, et dans les bases sous forme d'anion OH, se dose par les méthodes volumétriques constituant l'*acidimétrie* et l'*alcalimétrie*.

ACIDIMÉTRIE ET ALCALIMÉTRIE

39. Théorie des indicateurs colorés.

Le principe des méthodes acidimétriques et alcalimétriques consiste à saturer exactement les acides en solution par des qtés déterminées d'alcali, et les alcalis en sol. par des qtés déterminées d'acide, ces qtés déterminées étant ajoutées sous forme de *solutions titrées*. Ainsi on dosera p. e. l'a. azotique libre par une sol. titrée de potasse, et la baryte par une sol. titrée d'a. chlorhydrique :

$$NO^3H + KOH = NO^3K + H.OH,$$
$$Ba(OH)^2 + 2HCl = BaCl^2 + 2(H.OH).$$

L'instant précis où la saturation est atteinte, est révélé par une substance spéciale ajoutée d'avance dans le liq. primitif, substance dont la couleur doit changer brusquement dès qu'on ajoute le moindre excès de la liqueur titrée.

a. **Choix de l'indicateur coloré.** — Le choix de la substance servant d'indicateur, ainsi que de l'acide ou de la base en solution titrée, n'est pas indifférent pour l'exactitude du dosage, et il est nécessaire de se rendre bien compte du rôle joué par l'indicateur et par la solution titrée dans chaque genre d'opération acidimétrique ou alcalimétrique.

Pour qu'une substance colorante puisse être employée comme indicateur en acidimétrie ou en alcalimétrie, elle doit être forcément de nature acide ou basique elle-même, sans quoi elle serait *indifférente* à l'excès de réactif basique ou acide. En fait, les principaux indicateurs employés en acidimétrie ou en alcalimétrie : le *tournesol*, la *phtaléine* du phénol et le *méthylorange* (ou *hélianthine* A) sont des acides organiques de force moyenne ou faible, c'est-à-dire dégageant une qté de chaleur moyenne ou faible en se combinant aux bases fortes.

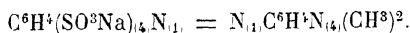
La phtaléine est le plus faible des trois, et est analogue comme force au phénol qui dégage 8 cal. avec KOH; l'hélianthine est le plus fort et n'est déplacée de ses combinaisons avec KOH que par les acides dégageant plus de 12 cal.; le tournesol est intermédiaire.

La phtaléine, de formule $C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C = (C^6H^4.OH)^2 \\ \quad\rangle O \\ CO \end{matrix}\right.$, est un acide incolore, dont les sels alcalins sont rose vif.

Le tournesol est le sel de chaux d'un acide *litmique* (ou plutôt d'un

mélange de plusieurs acides organiques) qui est rouge à l'état libre, et dont les sels alcalins sont bleus.

L'hélianthine est le sel de soude d'un acide aromatique diazosulfoné :

$$C^6H^4(SO^3Na)_{(4)}N_{(1)} = N_{(1)}C^6H^4N_{(4)}(CH^3)^2.$$

L'acide libre est rouge, et ses sels alcalins sont jaune pâle.

En présence de bases faibles libres, ces acides donnent des colorations intermédiaires entre les couleurs extrêmes.

Les propriétés et le mode d'emploi de ces indicateurs colorés, ainsi que le plus ou moins de netteté avec laquelle ils annoncent le moment précis de la saturation, s'expliquent aisément avec la notion du degré d'hydrolyse plus ou moins grand des sels en sol. aq., suivant qu'ils sont formés :

1° D'un acide fort et d'une base forte (degré d'hydrolyse presque nul) ;

2° D'un acide fort et d'une base faible, ou *vice versa* (degré d'hydrolyse nettement marqué) ;

3° D'un acide et d'une base faibles (dissociation hydrolytique presque complète).

Il faut se rappeler en outre que s'il coexiste dans une solution plusieurs bases et acides de forces très différentes, c'est le sel le moins dissocié par l'eau (formé par la base et l'acide les plus forts) qui se forme toujours, les bases ou acides faibles étant mis en liberté.

La première condition à remplir pour l'acide de l'indicateur coloré est donc d'être moins fort que l'acide antagoniste opposé à la base, et il est même nécessaire, pour que le virage soit net, que l'écart entre les chaleurs de saturation par les alcalis de l'acide antagoniste et de celui de l'indicateur soit assez grand : sans quoi, ou bien l'acide de l'indicateur restera combiné à la base et il n'y aura pas virage, ou bien il y aura partage de la base entre l'acide antagoniste et celui de l'indicateur, et par suite le virage sera *progressif*, au lieu d'être brusque.

Cela posé, examinons d'abord quels sont les acides antagonistes et les indicateurs à employer dans l'*alcalimétrie* (saturation d'une base par une liq. titrée acide). Il faudra toujours choisir de préférence un *acide antagoniste fort* pour saturer la base, de façon à obtenir un sel aussi peu hydrolysé que possible, et que le moindre excès d'acide antagoniste mette en liberté celui de l'indicateur combiné avec la base. D'autre part, il faut que l'indicateur ajouté à la sol. basique forme avec cette base un sel qui ne soit pas sensiblement hydrolysé, sans

quoi il y aurait virage progressif puisque l'acide de l'indicateur serait déjà en partie libre avant la fin de la saturation.

Avec les bases fortes comme KOH ou NaOH, on pourra donc employer un quelconque des indicateurs susdits en prenant un acide antagoniste très fort (HCl, SO^4H^2). On peut aussi employer un acide seulement assez fort, comme l'a. oxalique, mais alors il faut prendre la phtaléine comme indicateur, car l'hélianthine, à acide presque aussi fort que l'acide oxalique, donne un virage confus avec cet acide.

Avec les bases faibles, il faudra employer le plus fort des trois indicateurs, l'hélianthine, et prendre un acide très fort comme acide antagoniste.

C'est pour des raisons du même ordre que les sels des bases de force moyenne (hydrates de Zn, Cu, etc.), même quand l'acide est fort (sulfates p. e.), ne sont pas neutres au tournesol, alors même qu'on ajoute un excès de l'hydrate métallique. parce que celui-ci est incapable de former avec l'a. litmique un sel non hydrolysé : on a seulement alors une teinte rouge violacé intermédiaire entre le rouge et le bleu, même si p. e. on ajoute quelques gouttes de potasse à une sol. de SO^4Zn pur. Mais il n'en est plus de même avec l'hélianthine et la phtaléine qui sont plus tranchées comme force que le tournesol, et qui sont nettement en dessus et en dessous de la chaleur de neutralisation de $Zn(OH)^2$ par SO^4H^2 ($= 2 \times 11^{cal},7$). Le sulfate de zinc additionné de phtaléine est incolore, et si l'on ajoute de la potasse, il ne vire au rouge qu'au moment précis où tout l'a. sulfurique du sulfate de zinc est saturé par KOH, le $Zn(OH)^2$ précipité étant incapable de former un sel non hydrolysé. même partiellement, avec la phtaléine. Par contre, si l'on ajoute à du sulfate de zinc neutre quelques gouttes d'hélianthine rouge, la liq. devient jaune à la première addition de KOH, parce que la basicité de $Zn(OH)^2$ libre est suffisante pour que l'hélianthine, à acide plus fort que l'a. litmique et *à fortiori* que la phtaléine. redevienne jaune.

Considérons maintenant les conditions à réaliser dans l'*acidimétrie* (saturation d'un acide par une liq. titrée basique). D'une façon générale, et pour des raisons semblables à celles que nous avons données pour l'alcalimétrie, on devra employer de préférence des *bases aussi fortes que possible*, et cela d'autant plus que l'acide est plus faible. Pour les acides très forts (SO^4H^2,HCl ou NO^3H), on pourra encore employer des bases moyennement fortes comme l'ammoniaque, avec l'un quelconque des trois indicateurs susdits ; mais avec les acides moyens ou faibles, il faut recourir nécessairement à KOH ou NaOH et employer comme indicateur l'acide le plus faible, la phtaléine. C'est ainsi que l'on ne peut pas titrer exactement l'a. acétique par l'amm. et le titrage est d'autant moins net que l'indicateur employé est à acide plus fort.

On voit donc en résumé que :

1° L'hélianthine A, à acide moyennement fort, convient surtout à l'alcalimétrie, même des bases faibles ;

2° La phtaléine, acide très faible, convient surtout à l'acidimétrie,

même des acides faibles (et ne doit pas être employée dans l'alcalimétrie des bases faibles) ;

3° Le tournesol, intermédiaire comme force d'acide, ne convient ni à l'alcalimétrie des bases faibles, ni à l'acidimétrie des acides faibles : il est surtout indiqué pour le titrage des bases fortes par les acides forts (jusqu'à l'a. acétique exclusivement) et pour le titrage des acides très forts par les bases fortes ou assez fortes (jusqu'à l'ammoniaque inclusivement).

b. **Acides polybasiques.** — Si à 1 mol. d'a. polybasique, on ajoute successivement 1, 2, 3 mol. de KOH ou NaOH, on obtient en général des qtés de chaleur très différentes à chaque addition, en sorte que chacun des ions H de l'acide paraît jouer un rôle distinct au point de vue de l'acidité, ainsi que le montre le tableau suivant :

ÉQUIVALENTS de soude.	HCl	SO^4H^2	PO^4H^3	Acide oxalique.	CO^2	Acide borique.
1er équivalent	13c,7	14c,7	14c,7	13c,8	11c,10	11c,56
2e —	»	16c,7	11c,6	14c,7	9c,40	8c,26
3e —	»	»	7c,3	»	»	négligeable

Il en résulte que SO^4H^2 se caractérise nettement bibasique avec l'hélianthine ou le tournesol, le virage se faisant exactement quand on ajoute une trace d'alcali en sus des 2 équivalents ; de même pour l'a. oxalique. En revanche, l'a. phosphorique se comporte avec l'hélianthine comme un acide monobasique (la coloration rouge disparaissant quand on ajoute un peu d'alcali en sus du 1er éq.) et avec la phtaléine comme un acide bibasique, la coloration rose apparaissant après le 2e éq. d'alcali. Pour les mêmes motifs CO^2 est caractérisé comme acide monobasique d'une façon très nette par la phtaléine, d'une manière beaucoup plus confuse par le tournesol et pas du tout par l'hélianthine. Aussi, d'une façon générale, on ne peut titrer exactement par les alcalis, en présence des indicateurs colorés, que les acides monobasiques et quelques acides bibasiques (a. sulfurique et oxalique).

Cette inégale chaleur de saturation des différentes fonctions acides d'un même acide polybasique s'explique par l'hydrolyse : la combinaison de l'acide avec la base, en sol. aq., n'est en effet que partielle quand l'acide est de force moyenne ou faible, en sorte que si l'on ajoute la base à l'acide par fractions égales, les premières doivent se combiner

presque totalement, et les dernières peu ou point, conformément à l'équation d'équilibre :

$$\frac{C_{\text{acide libre}} \times C_{\text{base libre}}}{C_{\text{sel non hydrolysé}}} = \text{constante}$$

d'après laquelle on voit facilement, par un raisonnement semblable à celui démontrant l'influence de l'excès de réactif (9 *d*), que la concentration du sel non hydrolysé est d'autant plus grande pour une même qté d'acide présent dans la sol. que la concentration de la base libre est plus considérable par rapport à celle de l'acide.

Le même fait se produit d'ailleurs aussi bien avec les bases et acides de force moyenne ou faible monobasiques : la saturation de 1 mol. de NH^3 par 1 mol. d'a. acétique ajoutée par fractions égales dégage en effet de moins en moins de chaleur pour chaque fraction.

Si l'on considère la saturation des bases métalliques polyvalentes solubles par les acides forts monobasiques, on obtient des chaleurs de saturation égales pour chaque éq. d'acide ajouté ; mais cette anomalie par rapport aux acides polybasiques n'est qu'apparente : elle tient simplement à ce que les seules bases métalliques polyvalentes solubles connues sont des bases très fortes (bases alcalino-terreuses) qui se conduisent comme l'acide sulfurique. Il existe des bases organiques polyvalentes de force moyenne ou faible qui donnent, comme les acides carbonique ou borique, des chaleurs de saturation décroissantes pour chaque éq. successif d'acide fort ajouté.

c. ***Exécution des essais acidimétriques et alcalimétriques.*** — Les solutions indicatrices se préparent de la manière suivante : pour l'hélianthine A, on fait des sol. aq. à 1 gramme du produit commercial par litre ; pour la phtaléine. des sol. alcooliques à 1/30 ; pour le tournesol, la *teinture* se prépare au moyen des pains de tournesol du commerce qui contiennent, avec la matière organique colorante, des sels solubles, des alcalis libres et du carbonate de chaux. On lave rapidement les pains avec un peu d'eau pour enlever les sels solubles, laisse digérer longtemps avec de l'eau distillée qui dissout la matière colorante, et on filtre la solution. La teinture de tournesol doit être conservée dans des flacons aérés (bouchés par un tampon d'ouate p. e.), sans quoi elle se corrompt par suite de ferments anaérobies qui s'y développent. On la rend plus sensible au virage en l'acidifiant légèrement jusqu'au bleu violacé pour saturer l'excès d'alcali. Les virages du tournesol sont plus nets avec la lumière jaune qu'avec la lumière blanche : le bleu paraît alors noir et le rouge presque incolore. Aussi a-t-on des résultats plus précis en opérant la nuit à la lumière d'un bec Bunsen coloré en jaune par NaCl placé dans un panier en fils de platine.

Lorsqu'on titre des carbonates alcalins en présence de l'un de ces indicateurs :

1° Avec l'hélianthine, on n'a pas à s'inquiéter du CO^2 dégagé qui est sans action sur la couleur de ce réactif et l'opération s'exécute à froid comme si l'alcali était à l'état libre ;

2° Avec la phtaléine, CO^2 commence à décolorer l'indicateur lorsque la moitié de l'alcali a été saturée par l'acide et que l'autre est à l'état de bicarbonate : il faut alors achever à l'ébullition pour éliminer constamment CO^2 en sus du carbonate neutre restant dans la liqueur :

3° Avec le tournesol, une fois que la moitié de l'alcali a été saturée par l'acide, CO^2 en sus du bicarbonate commence à faire virer la couleur bleue au violacé, et l'on doit, comme pour la phtaléine, terminer le titrage à l'ébullition pour décomposer le bicarbonate : le virage au rouge ne se produit alors que lorsque tout le carbonate neutre alcalin a été décomposé par l'acide fort.

En outre de ces indicateurs, on en utilise quelques autres d'un emploi moins général et trouvant leur place dans des cas spéciaux : la *teinture de cochenille* (a. carminique), rouge orangé dans l'eau pure et les acides, rouge violacé avec les alcalis et les carbonates alcalins ou alcalino-terreux ; l'*extrait de bois de campêche*, jaune rougeâtre aux acides, bleu intense aux alcalis ; la *teinture de curcuma*, jaune avec l'eau pure et les acides, brune avec les alcalis (s'emploie surtout sur bandes de papier) ; la *fluorescéine*, jaune verdâtre fluorescent en sol. basique ou neutre, incolore en sol. acide, très avantageuse pour les titrages en sol. troubles, etc.

Les liqueurs normales et décinormales se préparent comme il suit :

1° Pour l'*alcalimétrie*, on emploie des liq. préparées soit avec SO^4H^2, soit avec HCl, soit avec l'a. oxalique.

SO^4H^2 a l'avantage d'être stable et de donner des liqueurs normales (à 1/2 SO^4H^2 par lit.) de titre invariable. Elles sont par contre difficiles à préparer, SO^4H^2 même concentré et pur n'ayant pas une teneur en eau constante. On prépare les sol. en versant un vol. d'SO^4H^2 dans une qté d'eau telle que le titre soit supérieur certainement à celui d'une sol. normale ; on dose, sur un poids déterminé du mélange, l'a. sulfurique contenu en le précipitant par $BaCl^2$ et pesant le SO^4Ba, et l'on en conclut le poids p du mélange contenant exactement 1/2 $SO^4H^2 = 49$ gr. On prélève ce poids p de la liq. sulfurique et l'étend à 1 lit. en ballon jaugé, avec de l'eau pure en agitant bien, et en laissant refroidir à la temp. ordinaire un peu avant d'arriver au trait de jauge de façon à finir sur la temp. ordinaire : cela est nécessaire à cause de l'échauffement de l'eau pure par mélange avec SO^4H^2.

L'acide chlorhydrique a sur SO^4H^2 l'avantage de donner des sels sol. avec les métaux alcalino-terreux ; mais sa liq. normale (36gr,5 d'HCl pur par litre) s'appauvrit graduellement à cause de la volatilité d'HCl ; sa liq. $N/_{10}$ conserve son titre sans altération pendant plusieurs mois. On doit préparer ces liqueurs comme pour celles d'SO^4H^2, en dosant HCl par NO^3Ag.

L'acide oxalique $C^2O^4H^2, 2H^2O$ (= 126 gr.) a l'avantage sur les précédents qu'on peut préparer sa liq. N (63 gr. par litre) par pesée directe du corps. On le trouve assez pur dans le commerce, et si les cristaux sont bien brillants (non effleuris) on n'a qu'à peser 63 gr. et à dissoudre dans 1 litre d'eau. Il ne se volatilise pas, mais à la lumière il y a dégagement lent de CO^2, et son titre s'abaisse un peu à la longue.

2° Pour l'*acidimétrie*, on emploie des sol. titrées de KOH, NaOH, CO^3Na^2, d'ammoniaque et de baryte.

CO^3Na^2 est de tous ces corps le seul qui permette de préparer d'une façon très précise des sol. titrées par pesée directe du sel anhydre. On prépare celui-ci en chauffant les cristaux purs de $CO^3Na^2, 10H^2O$, plus ou moins effleuris, d'abord jusqu'à fusion aqueuse, puis à sec et portant au rouge en capsule de platine : on laisse refroidir dans un exsiccateur et pèse rapidement 53 gr. = 1/2 CO^3Na^2 qu'on dissout dans 1 litre.

Pour KOH et NaOH, qui contiennent des qtés d'eau variables, on prépare à chaud des sol. dans un litre avec des poids supérieurs certainement aux équivalents (56 gr. pour KOH, et 40 gr. pour NaOH) et ajoutant un peu de lait de chaux pour éliminer CO^2, laisse refroidir en flacon bouché et titre avec SO^4H^2 normal : d'après le titre obtenu, on ajoute la qté d'eau pure voulue pour faire exactement 1 éq. de l'alcali par litre.

L'ammoniaque s'emploie en sol. $N/_2$ ou $N/_{10}$ mais pas N, car celle-ci perd rapidement du gaz amm. Les sol. titrées se préparent par comparaison avec des sol. titrées d'HCl. Les solutions $N/_{10}$ absorbent très peu CO^2, ce qui est un avantage sur la potasse.

La baryte s'emploie en sol. $N/_{10}$ (trop peu sol. pour faire des sol. N). Ces sol. ont l'avantage que CO^2 absorbé s'élimine de lui-même par pr. de CO^3Ba. Mélangée à de la soude, on peut en faire des liq. N. Les sol. de baryte se préparent par titrage avec les liq. d'HCl.

Les titrages acidimétriques ou alcalimétriques se font très simplement en versant goutte à goutte au moyen de burettes graduées la liq. titrée dans le liq. à étudier additionné de quelques gouttes de l'indicateur coloré, choisi d'après les règles précédentes. On opère dans un vase cylindrique en verre mince à fond plat, posé sur du papier blanc, en versant goutte à goutte de plus en plus lentement à mesure qu'on approche de la saturation, et en agitant constamment jusqu'à ce qu'une goutte produise le virage. Ces vases peuvent être chauffés à l'ébullition (vases à précipitations chaudes) pour le titrage des carbonates alcalins en présence du tournesol ou de la phtaléine. Du vol. de la liq. N ou $N/_{10}$ versé, on déduit immédiatement la qté d'acide ou d'alcali libre contenu dans le vol. V du liquide essayé.

OXYGÈNE

O = 16,00.

Etat naturel. — L'oxygène est un des corps les plus répandus à la surface du globe ; il forme le cinquième de l'air en poids, les 8/9 de l'eau, et environ la moitié des calcaires et des roches granitiques ainsi que des roches sédimentaires.

40. Propriétés analytiques de l'oxygène.

L'oxygène est un élément divalent formant, seul ou combiné avec d'autres éléments, l'ion négatif de l'eau et des acides oxygénés. C'est un gaz incolore dont la densité = 1,1052 ; le poids du litre = $1^{gr},429$ à 0° et 760 mm. ; 1 lit. d'eau en dissout 41 cmc. à 0°. Il se combine directement à des temp. plus ou moins élevées à tous les éléments sauf aux métalloïdes de la famille du chlore et aux métaux précieux : or, argent, platine.

Emploi comme réactif. — L'oxygène est fréquemment employé comme réactif oxydant dans les laboratoires, notamment pour les combustions exécutées à la bombe calorimétrique. On se sert ordinairement pour cela d'oxygène emmagasiné dans des récipients métalliques à la pression de 120 atmosphères, et produit par les procédés industriels : électrolyse ou distillation fractionnée de l'air liquide.

L'oxygène préparé au moyen de l'air liq. ne contient guère comme impuretés que de l'azote et des traces de CO^2, sans inconvénients dans la majorité des cas ; dans la bombe calorimétrique un peu d'azote passe à l'état d'a. nitrique qu'on dose ensuite par un essai acidimétrique et dont on peut alors tenir compte.

L'oxygène électrolytique contient en général un peu d'hydrogène dont la chaleur de combustion s'ajoute à celle de l'expérience et fausse les résultats (il y a parfois jusqu'à 1,5 p. 100 d'H). Le procédé de purification consistant à le faire passer dans un tube épais de cuivre rouge chauffé au R. S. (Berthelot) n'est pratique que si l'on détend l'oxygène jusqu'à la pression atmosphérique, et il est préférable, lorsqu'on doit employer l'oxygène dans la bombe à une pression de 25 kil., de se servir d'oxygène préparé au moyen d'air liquide.

L'oxygène industriel peut contenir accidentellement des carbures provenant des joints en caoutchouc des appareils.

Pour l'oxygène employé à la pression ordinaire, on peut le préparer très pur par calcination à temp. modérée de ClO^3K additionné de MnO^2 pur, en faisant passer le gaz dans une sol. concentrée de KOH pour absorber les composés oxygénés du chlore.

41. Recherche et dosage de l'oxygène libre.

a. **Oxygène gazeux.** — L'oxygène à l'état gazeux se reconnaît qualit. soit par les vapeurs rutilantes qu'il donne avec NO, soit au brunissement d'une sol. de pyrogallate de potasse, soit au bleuissement de Cu^2Cl^2 amm., etc.. L'oxygène contenu dans un mélange gazeux se dose soit en vol., soit en poids.

1° *Dosage en volume.* — Le dosage en vol. peut se faire par la méthode eudiométrique, mais c'est surtout avec les absorbants liquides qu'on opère.

Le plus employé est l'a. pyrogallique dissous dans l'eau avec de la potasse, qui absorbe rapidement l'oxygène en se colorant en brun. Le seul inconvénient est que le réactif fortement bruni dégage un peu de CO après l'absorption de l'oxygène (environ 0,5 p. 100 du vol. d'O absorbé) ; on l'évite à peu près complètement en employant un grand excès du réactif, 4 ou 5 fois la qté de pyrogallate nécessaire pour absorber l'oxygène du mélange.

On obtient de très bons résultats avec le protochlorure de chrome neutre qui absorbe immédiatement l'oxygène et n'agit pas sur la plupart des autres gaz non oxygénés ; il absorbe énergiquement NO. L'emploi de ce réactif exige des dispositifs spéciaux (G. Chesneau, *C. R.*, **129**, 100 ; 1899), permettant de faire toutes les manipulations à l'abri de l'air sous pétrole lourd.

On a aussi proposé l'emploi du Cu^2Cl^2 amm., de l'hydrosulfite de sodium, du sel de Mohr amm., etc.. Autrefois, on se servait toujours de bâtons de phosphore humide, laissés à froid plusieurs heures au contact du gaz.

2° *Dosage en poids.* — Dans certains cas l'oxygène peut être dosé en poids en le retenant par du cuivre métallique chauffé au rouge dont on prend le poids avant et après absorption. C'est le principe de l'analyse de l'air par le procédé de Dumas et Boussingault qui ont trouvé ainsi dans l'air 23,01 d'oxygène et 76,99 d'azote pour 100 p. d'air. Ainsi que l'a montré Leduc, ce procédé où l'on réduit d'abord l'oxyde de cuivre contenu dans le cuivre par un courant d'hydrogène pur, entraîne une légère erreur parce que le cuivre retient un peu d'H à l'état d'hydrure, et les chiffres exacts seraient 23,23 d'oxygène et 76,77 d'azote.

b. **Oxygène dissous dans l'eau.** — On peut le reconnaître qualit. avec le Cu^2Cl^2 amm. ou par le bleuissement de l'indigo exactement décoloré par l'hydrosulfite de zinc.

Pour le doser, on peut soit extraire les gaz contenus dans l'eau et y faire ensuite le dosage de l'oxygène comme on le verra à propos de l'analyse des eaux minérales ou potables, soit, ce qui est plus rapide, faire directement le dosage de l'oxygène dans l'eau elle-même au moyen de réactifs liquides réducteurs employés sous forme de liq. titrées.

Beaucoup de réactifs réducteurs ont été proposés : sulfate de protoxyde de fer et d'amm. (sel de Mohr) additionné de potasse (méthode de Mohr), tartrate ferreux avec soude et indicateur coloré, hydrate manganeux, hydrosulfite de soude (réactif de Schützenberger) en présence du sulfate d'indigo qu'il décolore et que l'oxygène dissous rebleuit, etc.. Nous ne décrirons que la méthode de Mohr, qui est l'une des plus simples, telle qu'elle est pratiquée à l'Observatoire de Montsouris (pour les autres méthodes, cf. Carnot, II, 11).

Méthode de Mohr. — Le principe consiste à ajouter à l'eau, rendue alcaline par la potasse, un vol. déterminé d'une sol. de sel de Mohr titrée au préalable par MnO^4K : l'oxygène dissous dans l'eau peroxyde FeO, et l'on détermine ensuite au caméléon l'excès de sel de Mohr non peroxydé. L'opération s'effectue à l'abri de l'air dans une pipette à deux robinets et à entonnoir de vol. connu V (environ 100 cmc). La pipette ayant été remplie de l'eau à analyser par immersion, les robinets ouverts puis refermés, on y introduit d'abord 2 cmc. de potasse au $^1/_{10}$, puis 4 cmc. de sel de Mohr en sol. $N/_{10}$ ($39^{gr},2$ de sel cristallisé $(SO^4)^2$ $FeAm^2$, $6H^2O$ par lit.) : pour introduire ces réactifs, on ouvre lentement le robinet supérieur, puis l'inférieur, et ferme celui-ci puis l'autre aussitôt les réactifs entrés (pendant ces opérations, on plonge le bas de la pipette dans de l'eau sulfurique). Le vol. d'eau sur lequel on opère ainsi est V — 6 cmc. La réaction se fait en quelques instants et les oxydes de fer se rassemblent au fond. On les dissout en introduisant dans la pipette, par simple différence de densité en ouvrant seulement le robinet supérieur, 4 cmc. d'SO^4H^2 dilué de son vol. d'eau. Dès que la liq. est redevenue limpide, on recueille dans un ballon le contenu de la pipette et les eaux de lavage (eau bouillie et refroidie à l'abri de l'air) et l'on effectue au caméléon (en sol. $N/_{10}$ soit $3^{gr},162$ par lit.) le titrage du sel ferreux inaltéré. La différence entre le vol. de caméléon ainsi consommé et celui obtenu avec 4 cmc. de la liq. de Mohr titrés exactement de même avec de l'eau privée d'oxygène, correspond à l'oxygène dissous dans le vol. V — 6 cmc. de l'eau examinée. Le titre oxydimétrique du caméléon, si la sol. est altérée, est déterminé à l'a. oxalique.

42. Dosage de l'oxygène combiné.

On ne connaît aucun procédé général de recherche qualit. ni de dosage direct de l'oxygène combiné soit aux métalloïdes, soit aux métaux.

La présence de l'oxygène dans les oxydes de métalloïdes (anhydrides et acides oxygénés) ne peut être reconnue qu'à l'aide de leurs propriétés particulières.

Les oxydes métalliques ont une réaction alcaline quand ils sont sol. ; ils sont tous attaqués par SO^4H^2 étendu sans autre dégagement que de l'eau, et dans certains cas, de l'oxygène. Si on les chauffe au rouge avec CO^3Na^2 et qu'on reprenne par l'eau, la sol. ne donne aucun caractère d'acide autre que le CO^2 du réactif.

Dans les corps organiques, l'oxygène est toujours dosé par différence après la détermination directe du poids des autres éléments.

La teneur en oxygène des composés minéraux résulte le plus sou-

vent des données fournies par le dosage des autres éléments et de la détermination de leur mode de combinaison. On peut dans certains cas faire directement le dosage de l'oxygène contenu dans un oxyde métallique en le soumettant à un courant d'H pur et sec à une temp. suffisamment élevée. La différence de poids avant et après réduction donne tout l'oxygène combiné si l'on aboutit au métal pur (cas des oxydes de fer p. e.). Dans certains cas (oxydes supérieurs de Mn) on obtient seulement le protoxyde et la perte de poids représente alors l'oxygène en sus du protoxyde.

Pour ces déterminations, il est nécessaire que le corps soumis au courant d'H soit rigoureusement anhydre, sans quoi l'eau dégagée serait évaluée en oxygène. On peut à la rigueur tenir compte de l'eau dégagée ainsi, en mettant des tubes desséchants tarés à la suite de l'app. réducteur : leur augmentation de poids, comparée à la perte de l'oxyde réduit, permet évidemment de calculer l'oxygène et l'eau contenus dans l'oxyde. Si l'on appelle en effet x le poids d'oxygène et y le poids d'eau contenus dans le corps, p_1 sa perte de poids dans le courant d'H au rouge et p_2 le poids d'eau recueilli, on a :

$$x + y = p_1 \text{ et } \frac{9}{8} x + y = p_2, \text{ d'où } x = 8\,(p_2 - p_1)$$

Toutes les erreurs de pesée sont donc multipliées par 8, ce qui rend la méthode peu précise.

Enfin, dans un certain nombre de cas, on peut évaluer l'oxygène en sus du protoxyde par des méthodes volumétriques ainsi qu'on le verra p. e. pour les oxydes de Fe et Mn.

43. Recherche et dosage de l'oxygène à l'état d'ozone.

L'ozone ($O^3 = 48$) n'existe à l'état naturel que dans l'air atmosphérique en proportion infinitésimale, et l'on n'a jamais à le doser dans les produits minéraux naturels ou dans les produits métallurgiques. Mais on peut avoir à le rechercher dans l'oxygène provenant d'électrolyse ou dégagé par les peroxydes de Ba, Mn, etc. sous l'action de l'a. sulfurique à des temp. peu élevées.

On le reconnaît qualitativement :

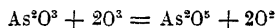
1° A son odeur caractéristique, que dégage p. e. BaO^2 traité par l'a sulfurique ;

2° Avec un papier *ozonoscopique* préparé en trempant du papier Berzélius successivement dans de l'iodure de potassium et dans de l'empois d'amidon : sous l'action de l'ozone, l'iode est mis en liberté et colore en bleu l'amidon. Si l'ozone est abondant, la coloration bleue disparaît bientôt par suite de la formation d'iodate. Le chlore et les vapeurs nitreuses produisent le même effet que l'ozone, et pour être

sûr que le bleuissement n'est pas dû à ces corps, il faut adjoindre un papier de tournesol rouge imbibé d'iodure de potassium, papier qui n'est pas modifié par le chlore et les vapeurs nitreuses, tandis qu'il est bleui par l'ozone à cause de la mise en liberté de potasse.

3° On peut aussi employer un papier imbibé d'une sol. d'hydrate de thallium qui brunit au contact de l'ozone par suite de la formation de peroxyde de thallium.

Le dosage de l'ozone est fondé sur son action vis-à-vis de corps oxydables comme l'a. arsénieux, qui est transformé en a. arsénique par l'ozone sans que celui-ci change de vol., suivant la réaction :

$$As^2O^3 + 2O^3 = As^2O^5 + 2O^2$$

On agite un vol. déterminé du gaz avec un vol. connu d'une sol. titrée d'a. arsénieux et l'on détermine ensuite la qté d'acide non peroxydé, au moyen d'une sol. titrée de MnO^4K : le poids de l'ozone contenu est le triple de celui de l'oxygène fixé par l'a. arsénieux, et son vol. en est le double, d'après l'équation précédente (puisque $O^3 = 2$ vol., $O^2 = 2$ vol. et $O = 1$ vol.).

EAU

$H^2O = 18{,}016$.

Etat naturel. — L'eau existe à l'état d'*eaux naturelles* plus ou moins pures contenant des gaz et de petites qtés de sels minéraux en sol. (eaux de source, de puits, de rivière) ou de fortes proportions (sources salées, eau de mer) ; elle entre dans la composition des roches, des strates terrestres et de nombreuses espèces minérales sous forme d'eau de *combinaison* (argile, zéolites, gypse, hydroxydes, etc.) ou d'eau *hygrométrique* d'absorption (calcaires, houilles, etc.) ; elle existe à l'état de mélange dans les solutions aqueuses et dans les gaz humides, à l'état de combinaison dans les corps acides et basiques, les sels hydratés (eau de *cristallisation*), etc. Il existe extrêmement peu de substances minérales qui, au point de vue analytique, soient rigoureusement anhydres.

44. Dosage de l'eau.

Classification des modes de dosage. — On a à considérer le dosage de l'eau dans les mélanges gazeux, les liquides et les solides.

La vapeur d'eau dans les mélanges gazeux se dose en les faisant passer dans des tubes desséchants à ponce sulfurique ou à $CaCl^2$ tarés avant l'opération, dont l'augmentation de poids représente l'eau absorbée, à la condition que les corps desséchants n'aient aucune action sur les autres gaz du mélange étudié.

Le dosage de l'eau dans les mélanges ou combinaisons solides ou liquides, repose sur le plus ou moins de stabilité de ces systèmes, et sur la volatilité de l'eau soit à la temp. ordinaire (au besoin dans des exsiccateurs), soit à des temp. plus ou moins élevées. La *perte de poids* des corps ainsi traités représente l'eau, à moins que d'autres corps volatils ne soient dégagés en même temps, auquel cas il faut en tenir compte par une opération spéciale (carbonates hydratés, p. e.).

Au point de vue des opérations à effectuer pour le dosage de l'eau en analyse minérale, on a à distinguer les quatre cas suivants : 1° matières minérales naturelles ; 2° acides ; 3° bases ; 4° sels.

a. **Dosage de l'eau dans les matières minérales naturelles.** — Elles contiennent *toujours* de l'eau hygrométrique à cause de la propriété très générale de l'absorption, et très souvent de l'eau combinée.

L'*eau hygrométrique* s'obtient en prenant un poids de matière assez fort (5 gr. en général), bien pulvérisé, qu'on pèse avant et après dessiccation à l'étuve (110° à 120° au maximum). Le minerai cru en poudre fine est pesé dans une capsule ou un creuset ouvert, s'il s'agit d'un minerai qui a déjà été exposé à l'air (si la matière perd facilement son humidité à l'air, on la pèse dans un double verre de montre rodé avec bride), puis on place le minerai en capsule ouverte dans une étuve, et l'on repèse après refroidissement dans l'exsiccateur : la différence de poids représente l'eau hygrométrique.

Il n'y a pas de règle fixe pour la durée de la dessiccation à l'étuve ; cela dépend des substances. Il faut en tout cas laisser 2 h. au moins à l'étuve, peser, puis remettre encore 2 h. à l'étuve, repeser et recommencer les mêmes opérations, à intervalles égaux, jusqu'à ce que deux pesées consécutives donnent le même résultat.

Dans certains cas, on peut avoir intérêt à rechercher l'eau hygrométrique se dégageant par dessiccation à la temp. ordinaire. Alors on pèse p. e. 5 grammes de minerai cru, on les place dans un exsiccateur à la temp. ordinaire pendant 24 h., pèse, remet 24 h. dans l'exsiccateur, puis repèse. On place ensuite la substance ainsi traitée dans une étuve à 110°, etc., et repèse : la première perte de poids représente l'humidité à la temp. ordinaire, et la seconde l'humidité à 110°.

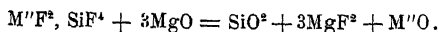
On peut accélérer la dessiccation ou la rendre plus complète en plaçant la matière dans un tube en verre de forme convenable et en faisant passer un courant d'air, ou d'un autre gaz, sec, soit à la temp. ordinaire, soit à 100° ou même plus. La différence de poids avant et après donne l'humidité : le tube en verre doit être chauffé à feu nu et non dans un bain liquide qui dissoudrait du verre et fausserait les résultats.

On peut aussi faire le vide dans un app. semblable, bouché à une extrémité, et rendre ainsi le départ de l'humidité beaucoup plus rapide.

L'*eau combinée* se détermine le plus souvent par la perte de poids de la matière calcinée au rouge, diminuée de l'eau hygrométrique. La condition pour pouvoir opérer ainsi est que les matières ne se peroxydent pas au rouge et ne contiennent que des acides ou des bases fixes : tel est le cas des argiles, du peroxyde de fer hydraté, de l'alumine (bauxite), etc.

La calcination se fait dans une capsule de porcelaine ou de platine tarée d'avance, au moufle ou au bec Bunsen ; on doit chauffer progressivement, après avoir muni au besoin la capsule d'un couvercle, si des projections sont à craindre, ce qui est le cas de beaucoup d'hydroxydes. On laisse refroidir dans l'exsiccateur et pèse rapidement pour éviter la réabsorption d'humidité, parfois très rapide (matières contenant Al^2O^3, p. e.).

S'il s'agit d'un sel à acide volatil, on retient celui-ci par un poids connu, en grand excès, d'un oxyde convenable donnant avec cet acide un sel fixe à temp. élevée : litharge porphyrisée pour l'a. sulfurique, avec les précautions indiquées ci-après (44 *b*), magnésie pour l'a. borique et les fluosilicates ; on a dans ce dernier cas :

$$M''F^2, SiF^4 + 3MgO = SiO^2 + 3MgF^2 + M''O.$$

MgF^2 étant fixe, l'eau seule est volatilisée ; MgO est malheureusement très hygrométrique et sa pesée difficile.

Si l'acide du sel ne forme que des sels décomposables par la chaleur (carbonates,

p. e.), le mieux est de décomposer complètement au R. V. de façon à expulser l'eau et CO^2, puis on dose ce dernier seul dans une opération spéciale (115), d'où par différence on déduit le poids de l'eau.

Toutes les fois qu'il y a suroxydation possible des oxydes chauffés au contact de l'air (FeO, MnO, etc.), ou qu'il se dégage avec l'eau un corps volatil autre que CO^2, on ne peut plus doser l'eau par perte de poids, et il faut l'apprécier par pesée directe, en la faisant absorber par des corps desséchants au moyen d'app. semblables à ceux qui servent au dosage de l'eau dans les analyses organiques. La

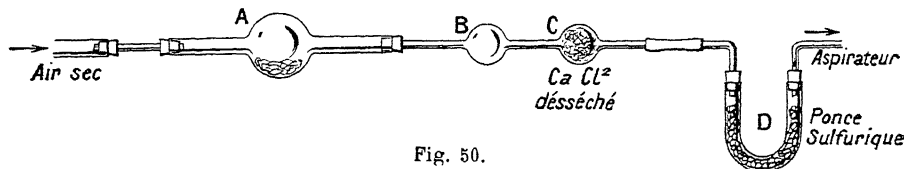



Fig. 50.

matière est placée dans une ampoule A en verre vert peu fusible (fig. 50), pouvant être chauffée au rouge ; l'ampoule a été tarée d'avance et le poids de matière s'obtient par pesée de l'ampoule après introduction de la matière. A la suite de cette ampoule est un tube à 2 boules BC dont la première est vide et sert à condenser la majeure partie de l'eau, et l'autre contient du $CaCl^2$ desséché ou de la ponce sulfurique pour achever d'absorber l'eau : ce tube BC est taré d'avance. On fait passer un courant d'air parfaitement desséché dans l'app. et l'on chauffe progressivement jusqu'au rouge. Si l'on se sert d'un aspirateur pour faire circuler le courant d'air sec, on doit intercaler un tube en U à ponce sulfurique D pour empêcher l'humidité de l'aspirateur de refluer dans le tube BC.

b. **Dosage de l'eau dans les acides.** — Ce dosage se fait le plus souvent par perte de poids de l'acide chauffé avec un poids connu de litharge PbO, finement pulvérisée, lorsque l'acide est fixe ou assez fixe (a. sulfurique p. e.). Lorsque l'acide est faible et que sa combinaison avec PbO s'opère difficilement, il vaut mieux employer l'hydroxyde de plomb $Pb(OH)^2$ desséché à la temp. ordinaire et dont on a déterminé dans un essai préalable la perte de poids par calcination, de façon à en tenir compte.

La méthode à la litharge, qui est souvent la seule utilisable, est malheureusement peu précise ; la litharge est en effet très hygrométrique et l'on peut facilement commettre des erreurs à cause de cela. Pour les réduire au minimum, il faut opérer ainsi : faire fondre au R. la litharge, la couler sur une plaque de fer, la pulvériser encore chaude, en verser un excès suffisant dans une capsule de porcelaine, laisser refroidir dans un exsiccateur et tarer ; ajouter alors l'acide (poids ou vol. connu), laisser digérer plusieurs heures à une temp. convenable, en remuant fréquemment, puis dessécher à l'étuve ; chauffer jusqu'à expulsion totale de l'eau sans aller jusqu'à fusion de la litharge et repeser, après refroidissement dans l'exsiccateur.

Si l'acide est soluble, le plus simple est de déterminer la qté d'acide pur par acidimétrie, et de doser l'eau par différence.

c. **Dosage de l'eau dans les bases.** — S'il s'agit d'un oxyde stable au rouge et ne se peroxydant pas, on opère comme ci-dessus : l'eau hygrométrique se détermine par dessiccation à froid ou à l'étuve à 100-110°,

l'eau combinée par calcination au rouge. Cette méthode s'applique aux hydroxydes décomposables au rouge ou au-dessous, tels que ceux de Ca, Mg, Pb ; elle ne réussit pas pour les hydrates retenant l'eau avec énergie : alcalis, baryte, strontiane, qui d'ailleurs se suroxydent à l'air. On détermine alors l'eau indirectement en combinant la base avec un acide donnant un sel défini, stable au R. V., l'a. sulfurique par exemple. On place un poids P du corps dans un creuset de platine ou de porcelaine taré, on ajoute de l'a. sulfurique un peu étendu en léger excès, laisse digérer à froid pour que la combinaison soit bien complète, évapore lentement à sec, puis calcine au R. S. pour expulser l'excès d'a. sulfurique (éviter les projections) ; on pèse après refroidissement dans l'exsiccateur. D'après le poids obtenu, on calcule le poids p d'oxyde anhydre, et $P-p$ représente le poids de l'eau.

Avec la potasse ou la soude, on réussit difficilement à décomposer les bisulfates qui se forment et sont très stables : on favorise leur décomposition en projetant des cristaux de CO^3Am^2 dans le creuset au rouge. Le plus simple dans ce cas est d'ailleurs de faire un dosage alcalimétrique par liq. titrée, d'où l'on déduit le poids de l'oxyde anhydre.

d. **Dosage de l'eau dans les sels.** — L'eau hygrométrique se dose par dessiccation à la temp. ordinaire, ou à l'étuve si le sel est anhydre (bien pulvériser a cause de l'eau mécaniquement interposée).

L'eau de cristallisation est en général assez difficile à déterminer dans les sels hydratés parce que les sels sont efflorescents ou déliquescents et rarement indifférents, en sorte que l'on ne sait pas exactement de quel état l'on part. Le mieux est de trier rapidement des cristaux à la loupe ou au microscope, de les dessécher au besoin avec du papier filtre, peser aussitôt en double verre, puis porter à l'étuve et les y laisser jusqu'à deux pesées concordantes. Les résultats ne sont souvent qu'approximatifs.

ANALYSE DES EAUX NATURELLES

Composition. — De toutes les eaux naturelles, les eaux de pluie sont les plus pures à cause de leur origine : elles ne tiennent en dissol. que les gaz de l'air avec les poussières entraînées, et accidentellement des traces d'a. nitrique ou de nitrate d'amm., surtout pendant les orages.

Les eaux qui ont circulé dans ou sur l'écorce terrestre (eaux de rivière, puits, sources) contiennent toujours, outre des gaz, un certain nombre de corps solides dissous, minéraux ou organiques, provenant des terrains traversés. Il est très important de connaître la composition des eaux naturelles : suivant la teneur et la nature des corps dissous, elles sont ou non *alimentaires* (eaux douces potables) ou *industrielles* (eaux pour chaudières).

Dans certains cas, les gaz et sels contenus en proportion plus ou moins forte ont une action thérapeutique : les eaux sont appelées alors *minérales* ou *médicinales*

(l'eau de Vichy, p. e., source Grande-Grille, contient 0gr,700 de sels fixes par litre, dont 0gr,5 de CO^3NaH).

L'*eau de mer* contient des proportions de sels considérables (35 à 40 grammes environ par litre).

1° Dans les *eaux douces ordinaires*, on trouve comme gaz dissous : N, O, CO^2 libre : comme sels dissous : SO^4Ca, SO^4Mg, NaCl, $MgCl^2$, $(CO^3)^2H^2Ca$, $(CO^3)^2H^2Mg$, Fe^2O^3, des sels amm., de la silice dissoute par CO^2 : enfin des matières organiques.

2° Dans les *eaux dites minérales*, on peut rencontrer les corps suivants :

Comme gaz dissous : O, N, CO^2, argon, hélium, émanation du radium, carbures d'hydrogène légers.

Comme acides : SO^3, P^2O^5, SiO^2, CO^2, B^2O^3, N^2O^5, SO^2, HCl, HBr, HI, HF, H^2S, As^2O^5, As^2O^3, TiO^2 ; acides organiques (formique, propionique, crénique, apocrénique).

Comme métaux : K, Na, Li, Cs, Rb, Am, Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Fe, Mn : et plus rarement : Zn, Ni, Co, Cu, Tl, Sb, Pb.

Enfin des matières organiques indifférentes.

3° Dans l'*eau de mer*, on trouve :

Comme gaz dissous : ceux de l'air ;

Comme acides : HCl, HBr, SO^3, SiO^2 avec des traces de HI et quelquefois de P^2O^5.

Nous nous occuperons spécialement ici des eaux douces au point de vue alimentaire et industriel. Pour les eaux minérales, on indiquera sommairement la marche à suivre pour leur analyse qui ne diffère pas essentiellement de celle des eaux douces : l'eau de mer n'en est qu'un cas particulier.

45. Caractères des eaux douces potables ou industrielles.

Les eaux douces ne peuvent être utilisées comme boisson qu'à la condition de présenter un ensemble de qualités se résumant ainsi :

Pour être potable, l'eau doit être limpide, inodore, aérée, agréable au goût, imputrescible ; elle doit cuire les légumes et dissoudre le savon. Si l'eau n'est pas limpide (matières argileuses ou sable en suspension), il suffit de la laisser reposer ou de la filtrer à travers un lit de sable. Elle doit contenir par litre 30 à 60 cmc. de gaz formés de 50 p. 100 environ de CO^2, et le reste en N et O, celui-ci dépassant le quart du vol. de N. Les eaux non aérées sont indigestes : on peut les corriger par agitation à l'air.

L'eau distillée a une saveur fade et désagréable ; il faut des sels minéraux dissous dans l'eau, mais pas trop : le mieux pour une eau potable est d'en contenir par litre de 0gr,15 à 0gr,60 dont la moitié en CO^3Ca à l'état de bicarbonate. Les sels de K et Na donnent un goût agréable à l'eau.

Les eaux contenant plus de 0gr,2 de sulfate de Ca ou Mg, sont réduites par les matières organiques qui donnent CaS d'où l'a. carbonique de l'air dégage H^2S : on doit les rejeter pour la boisson ; de même si elles renferment plus de 4 mgr. de NO^3K ou les moindres traces d'azotite, qui dénotent la présence de déjections organiques.

Elles sont putrescibles, si elles contiennent des matières organiques en même temps que des organismes vivants (microbes) : les matières humiques, p. e. (eaux de tourbières), ne sont pas trop nuisibles si les eaux sont pauvres en microbes. On peut les *stériliser* par ébullition prolongée et les rendre ainsi potables, mais on enlève les gaz dissous et précipite CO^3Ca à moins d'avoir des app. spéciaux (chaudières autoclaves, p. e.).

On dit qu'une eau est *dure* quand la proportion des sels calcaires et magnésiens la rend impropre au savonnage et à la cuisson des légumes, et qu'elle dépose de fortes croûtes ou *tartre* dans les chaudières. Ces défauts, pour les usages domestiques, tiennent à la formation d'oléates et margarates insol. de Ca et Mg avec le savon, et à une combinaison des sels alcalino-terreux avec les matières organiques azotées, qui durcit les légumes.

Pour les eaux industrielles employées dans les générateurs, il n'y a guère à considérer que la quantité de sels de Ca et Mg : celles dont la teneur équivalente en CO^3Ca dépasse 0gr,30 par litre sont incrustantes ; au-dessus de 0gr,60, elles sont

impropres aux chaudières et on doit les épurer, p. e., avec de la chaux qui précipite tout le bicarbonate de Ca et la magnésie. On appelle *calcaires* les eaux qui doivent leur dureté à $(CO^3)^2CaH^2$ et *séléniteuses* celles qui doivent ce défaut à SO^4Ca. Les eaux contenant $MgCl^2$ même en faible qté corrodent rapidement les tôles de chaudières à cause de l'hydrolyse à chaud de $MgCl^2$ en $Mg(OH)^2$ et HCl libres.

Recherches qualitatives. — Pour les gaz : on remplit entièrement de l'eau à analyser un ballon muni d'un tube abducteur également plein de cette eau, on fait bouillir et reçoit les gaz dans une éprouvette sur le mercure : les gaz, moins sol. à chaud qu'à froid, sont dégagés. On reconnaît CO^2 par l'eau de chaux, l'oxygène par la potasse et l'a. pyrogallique, H^2S à son odeur et par l'acétate de Pb.

Les acides et bases se reconnaissent sur le résidu de l'évaporation à sec : SO^3 par $BaCl^2$ dans le résidu redissous par HCl étendu ; HCl par NO^3Ag en liq. azotique ; les azotates et azotites, sur l'eau réduite à un très petit vol, et traitée à froid par SO^4Fe en cristaux et SO^4H^2 (coloration brune). Des traces de produits nitrés se reconnaissent avec une sol. sulfurique de brucine que les nitrites et nitrates colorent en rouge, ou par l'a. sulfophénique qu'ils jaunissent (97 *b* 3°).

La chaux se reconnaît par l'oxalate d'amm. en liq. légèrement acétique ; la magnésie, dans le filtrat de cette liq., par AmOH, AmCl et PO^4Na^3.

Les matières organiques sont décelées par la décoloration de MnO^4K en liq. légèrement sulfurique et chauffée.

46. Analyse quantitative des eaux douces naturelles.

L'analyse usuelle des eaux pour emplois industriels comprend les opérations suivantes : détermination du *résidu sec*, du *résidu fixe*, des *matières organiques* et du *degré hydrotimétrique*. L'analyse des eaux potables doit, outre ces quatre opérations, être précisée par la *détermination des gaz dissous*, l'*analyse quantitative du résidu fixe*, et, autant que possible, être complétée par l'*analyse bactériologique*.

Dans tous les cas, les prises d'essai doivent être faites sur l'eau telle qu'elle doit être employée.

a. Dosage des gaz dissous. — Pour extraire complètement les gaz dissous dans l'eau on a recours soit à l'ébullition, soit à l'emploi combiné du vide et de la chaleur. Nous ne décrirons que l'app. suivant très simple basé sur l'ébullition seule (fig. 51) et comprenant :

Un ballon A d'au moins 1 lit. exactement rempli par l'eau à essayer ; un petit ballon C à deux tubulures, l'une reliée au ballon A par un caoutchouc à vide B

serré par une pince, l'autre prolongée par un tube recourbé E, de 0m,80 au moins de hauteur et débouchant dans une cuve à mercure.

Au début, le ballon C contient un peu d'eau distillée que l'on fait bouillir longtemps, presque jusqu'à disparition totale, la pince B étant serrée ; on expulse ainsi les gaz de C et E. On place alors l'éprouvette pleine de mercure au-dessus du tube de dégagement, puis on laisse refroidir C, le mercure monte, on desserre B et chauffe

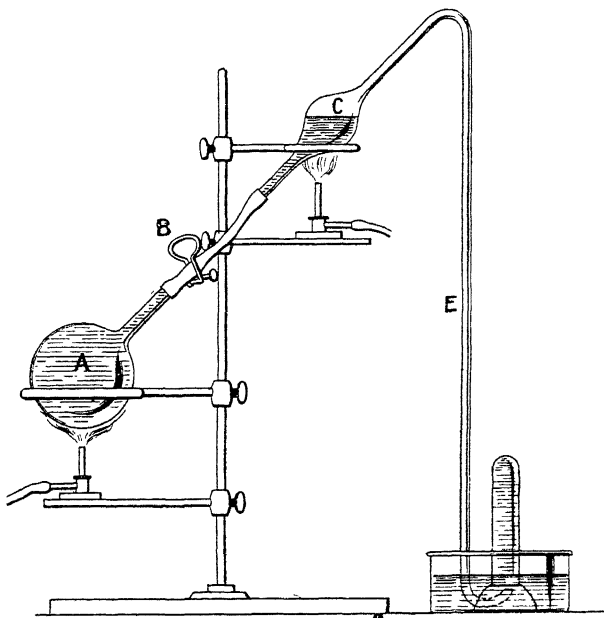



Fig. 51.

A jusqu'à l'ébullition. On fait passer dans une burette graduée les gaz recueillis dans l'éprouvette, mesure le vol. et note la temp. et la pression : on absorbe CO^2 par la potasse, puis O par le pyrogallate et il ne reste plus que N. Le CO^2 des bicarbonates, en excès par rapport à celui des carbonates neutres, s'étant dégagé à l'ébullition, est compris dans les gaz ainsi analysés.

b. **Résidu sec.** — Dans une capsule de platine aussi grande que possible et tarée, on fait évaporer un ou plusieurs litres d'eau que l'on ajoute peu à peu au fur et à mesure de l'évaporation, en évitant l'ébullition tumultueuse qui occasionnerait des entraînements. On achève la dessiccation à l'étuve à 110° et pèse : l'augmentation de poids comprend les matières en suspension, si l'eau n'a pas été filtrée au préalable, les sels et les matières organiques en sol. ; les bicarbonates initiaux y sont à l'état de carbonates neutres.

c. **Résidu fixe.** — La capsule précédente est chauffée sur un brûleur Bunsen pour brûler les matières organiques, reconnaissables à leur couleur brune passagère et à l'odeur de cuir brûlé qui se dégage pendant la calcination. Ce chauffage décompose partiellement ou totalement les carbonates alcalino-terreux et terreux ; on les reconstitue en arrosant la matière refroidie avec une sol de CO^3Am^2, et desséchant ensuite à l'étuve à 110° : on a ainsi le *résidu fixe* dont la différence de poids avec le résidu sec représente approximativement les matières organiques.

d. **Matières organiques.** — On les obtient d'une façon plus exacte par

oxydation au moyen de MnO^4K titré, suivant la méthode de Kübel : on admet que la qté de matière organique est proportionnelle à la qté de MnO^4K décoloré, et on apprécie celle-ci par comparaison avec l'a. oxalique. On emploie pour cela :

1° Une liq. de permanganate à 0gr,320 par lit. dont 1 cmc. peut céder 1/100.000 d'équivalent d'oxygène, soit 0gr.00008.

2° Une liq. centinormale d'a. oxalique à 0gr,630 par litre.

Ces deux liq. se correspondent vol. à vol., de telle sorte que *n* cmc. de caméléon sont exactement décolorés par *n* cmc. d'a. oxalique.

L'opération s'effectue comme il suit. Dans un ballon de 300 cmc. on verse 100 cmc. de l'eau à essayer, ajoute 5 cmc. d'a. sulfurique au 1/3 et un excès mesuré de caméléon pour oxyder la matière organique. On chauffe à l'ébullition qu'on maintient 10 min. au bout desquelles le liq. doit encore être coloré en rouge, sans quoi on n'aurait pas mis assez de permanganate et il faudrait recommencer l'opération. A ce moment on ajoute une qté connue et plus que suffisante d'a. oxalique pour décolorer la liq., puis avec le caméléon versé goutte à goutte avec une burette graduée, on revient à la coloration rose naissante.

Si du vol. total de permanganate employé, on retranche celui qui correspond à la qté d'a. oxalique ajouté, la différence représente le permanganate décomposé par la matière organique. On pourrait oxyder directement les matières organiques par le permanganate, mais le virage est moins net qu'avec la marche précédente.

La qté de matière organique est ainsi exprimée en a. oxalique : c'est donc une façon tout à fait conventionnelle d'évaluer les matières organiques, d'autant plus que dans certains cas celles-ci ne sont pas totalement détruites par MnO^4K agissant seulement 10 min., et que d'autres substances, comme les nitrites, agissent sur MnO^4K comme les matières organiques.

D'après le Comité d'hygiène, une eau ne doit pas consommer plus de 0gr,002 d'oxygène par lit. pour qu'elle soit considérée comme potable ; de 0gr,003 à 0,004 une eau est suspecte, et au-dessus de 0,004 mauvaise.

e. ***Analyse bactériologique***. — La recherche des matières organiques n'est concluante que si on la complète par une analyse bactériologique dénombrant les microbes par cmc. et surtout, ce qui est le plus intéressant au point de vue hygiénique, déterminant leur *nature* (microbes pathogènes ou non). On ne peut donner ici les méthodes employées pour cette analyse dont la pratique exige des connaissances étendues de bactériologie, du ressort de la médecine ; on pourra consulter utilement à ce sujet l'article : *Eau* (*analyse biologique*) du Dictionnaire de Würtz (2e supp. t. III, p. 345), rédigé par le Dr Miquel.

Nous indiquerons seulement la méthode de prise d'essai du Dr Miquel. Pour ne soumettre à l'observation que les bactéries contenues dans une eau, il importe que les vases où on la recueille soient stérilisés et que, entre le moment du remplissage et celui de l'analyse dans les laboratoires bactériologiques (ce qui peut représenter un délai assez long), le nombre des bactéries contenues dans l'eau reste constant.

On peut se servir comme vases de tubes ou de ballons effilés en pointe et scellés à haute temp., dont on casse l'extrémité capillaire dans l'eau qu'on veut prélever : sous l'influence du vide partiel existant dans le vase, l'eau se précipite dans le tube ou le ballon qu'elle remplit à moitié, puis la pointe est scellée de nouveau à la lampe. Mais ces vases sont fragiles et difficilement transportables ; on ne peut opérer ainsi que si le laboratoire bactériologique est à proximité.

Le plus simple et le plus pratique est d'opérer avec des fioles de verre ordinaires, de 150 à 200 cmc., simplement bouchées au liège et auxquelles on a fait subir le traitement suivant. Les fioles bouchées avec une bourre d'ouate sont placées pendant une heure dans une étuve à air chauffée graduellement jusqu'à 180°. Les vases étant refroidis, la bourre est enlevée avec un fil métallique flambé, et remplacée par un bouchon de liège fin légèrement carbonisé à sa surface par son passage dans la flamme d'une lampe à alcool ou d'un bec de gaz ; finalement, on entoure les flacons d'une feuille de papier qu'on cachette à la cire. Ces vases restent indéfiniment stérilisés, d'abord parce qu'ils sont privés de tout microbe et de toute humidité, ensuite parce que la partie extérieure de ces vases, surtout la fente circulaire qui sépare le goulot du bouchon reste à l'abri des poussières atmosphériques et de toute autre impureté.

On plonge le flacon dans l'eau, après avoir enlevé le papier, en débouchant sous l'eau si possible, en tout cas en tenant le bouchon au bout des doigts sans le poser sur un objet quelconque : on arase le bouchon et cachette avec de la cire *enflammée*.

Le flacon doit être mis immédiatement dans une boîte métallique entourée de glace dans de la sciure de bois remplissant une caisse en bois, et conservé ainsi jusqu'au moment de l'analyse, sans quoi il se produirait à la temp. ordinaire un développement énorme de microbes : c'est ainsi qu'un échantillon d'eau de la Vanne (temp. = 12°), prélevée à son arrivée dans le réservoir de Montrouge à Paris, qui donnait 48 bactéries par cmc. à l'analyse immédiate, laissée pendant 3 jours à 18°,6, a donné 38 000 bactéries après 24 h., 125 000 après 48 h. et 590 000 au bout de 3 jours. A 0°, le nombre des bactéries reste stationnaire.

Jusqu'à 1 000 bactéries (non pathogènes) par cmc., l'eau est considérée comme pure, de 1 000 à 10 000 comme médiocre, au-dessus comme impure ou très impure (Observatoire de Montsouris).

f. **Analyse quantitative du résidu fixe.** — On prépare un poids assez fort de résidu fixe (au moins 5 gr.) et sur 2 gr. on fait l'analyse des éléments suivants : SiO^2, Fe^2O^3, CaO et MgO exactement comme dans un calcaire impur (172 *b*).

L'a. sulfurique des sulfates est dosé sur un poids plus ou moins fort du résidu fixe, après insolubilisation de la silice, reprise par l'eau légèrement HCl, filtration et précipitation de SO^3 par $BaCl^2$.

Le chlore est dosé directement sur une prise d'eau spéciale par NO^3Ag en liq. légèrement azotique.

CO^2 *total* se dose en le faisant dégager par l'ébullition avec addition d'HCl, dans $BaCl^2$ amm. (115 *d*) ; CO^2 *libre* et des bicarbonates se dose directement dans l'eau même par l'hydrate de baryte titré (114).

g. **Hydrotimétrie.** — L'analyse quantitative du résidu fixe est toujours assez longue. On peut remplacer cette analyse pour les usages industriels par un essai rapide, très suffisant dans beaucoup de cas, dit *essai hydrotimétrique*, par la méthode de Boutron et Boudet qui permet d'apprécier la dureté de l'eau. Cette méthode repose sur le principe suivant (Clarck) : une sol. alcoolique de savon mélangée avec de l'eau chimiquement pure, puis agitée avec ce liq., produit, même lorsqu'elle n'est qu'en très petite qté, une *mousse* persistant pendant dix à quinze minutes, tandis que dans une eau tenant en sol. des sels de Ca ou de Mg, la mousse ne commence à apparaître que lorsque ces sels ont déjà été précipités. La qté minima de sol. de savon nécessaire pour obtenir la mousse persistante est donc proportionnelle à la teneur en chaux et magnésie de l'eau essayée.

Cette teneur est évaluée au moyen d'une unité de convention, le *degré hydrotimétrique* défini de la manière suivante par les auteurs de la méthode (*Hydrotimétrie*, par MM. Boutron et F. Boudet; Masson, éd., Paris, 1856).

On prépare une liqueur hydrotimétrique, ou *liqueur d'épreuve*, au moyen d'une sol. alcoolique de savon, dont le titre est déterminé par l'emploi d'une sol. de $CaCl^2$ ou *liqueur type*, de concentration choisie arbitrairement de manière à obtenir commodément la dureté des eaux ordinaires dans la pratique courante.

La *solution type* de $CaCl^2$ est faite à raison de $0^{gr},25$ de sel récemment fondu par litre; comme $CaCl^2$ est déliquescent et difficile à peser exactement, on peut le remplacer avantageusement par une qté équivalente de $BaCl^2$, $2H^2O$ cristallisé, soit $0^{gr},550$, qui est inaltérable à l'air.

La *liq. d'épreuve* se prépare en dissolvant à chaud 25 gr. de savon blanc de Marseille desséché, dans 400 gr. d'alcool éthylique à 90° ; on filtre et ajoute 250 gr. d'eau distillée : le total fait 675 gr. Avec certains savons, il arrive que la liq. d'épreuve laisse déposer des sels de soude cristallins : on évite cet inconvénient. lorsqu'il se produit, en augmentant un peu la proportion d'eau par rapport à celle de l'alcool dans la liq., le poids total restant le même.

Il est convenu une fois pour toutes que la solution type doit marquer 22 degrés hydrotimétriques. Par conséquent, comme la sol. type contient $0^{gr},25$ de $CaCl^2$ par litre, le degré hydrotimétrique correspond à une teneur par litre de $0^{gr},25/22 = 0^{gr},0114$ de $CaCl^2$ (ou d'une qté équivalente de sel de chaux ou de magnésie : $0^{gr},0103$ de CO^3Ca, $0^{gr},0090$ de $MgCl^2$, etc.).

Les instruments employés sont :

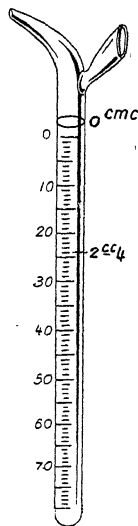
1° Un *flacon d'essai* ou *hydrotimètre* (fig. 52) bouché à l'émeri, de forme allongée, de 60 cmc. environ de capacité, marqué de quatre traits de jauge qui correspondent à des volumes, à partir du fond, de 10, 20, 30 et 40 cmc.

Fig. 52.

2° Une *burette hydrotimétrique* (fig. 53), généralement de forme dite « anglaise ». dont les divisions ne correspondent pas à des cmc., mais sont tracées de façon à donner immédiatement et sans calcul le degré hydrotimétrique de l'eau essayée.

Tous les essais se font en principe avec 40 cmc. de liq. et l'expérience montre que 40 cmc. de la liq. type à $CaCl^2$ exigent $2^{cmc},4$ de la liq. d'épreuve au savon pour donner une mousse persistante. Par suite, comme chaque division doit représenter 1 degré hydrotimétrique, on devrait graduer la burette en traçant des traits la partageant en volumes égaux à $\frac{2^{cmc},4}{22}$. Mais l'expérience montre qu'il faut un certain vol. v de la liq. d'épreuve pour produire la mousse persistante dans 40 cmc. d'eau distillée; donc, quand on verse la liq. d'épreuve dans 40 cmc. d'une eau quelconque, il y a tout d'abord un vol. v employé à produire le même effet que sur l'eau pure, et c'est le surplus seulement qui est absorbé par les sels calcaires et magnésiens. Ce n'est donc pas la totalité des $2^{cmc},4$ de la liq. d'épreuve qui contribue à donner le titre hydrotimétrique, mais bien $2^{cmc},4 - v$, et les divisions de la burette ne doivent pas être égales à $\frac{2^{cmc},4}{22}$ mais à $\frac{2^{cmc},4 - v}{22}$.

Fig. 53.

Comme l'expérience montre que v est sensiblement égal à $\frac{1}{23}$ de $2^{cmc},4$, la graduation se fait de la manière suivante (fig. 53) : à partir d'un trait circulaire tracé vers le haut de la burette, on divise un vol. de $2^{cmc},4$ en 23 parties égales, et l'on trace jusqu'en bas des divisions de même capacité. Le degré 0, à partir duquel sont comptées les divisions placées en dessous, est marqué au trait immédiatement inférieur au trait circulaire supérieur. Le vol. compris entre le trait circulaire et le zéro est bien égal à $\frac{1}{23}$ de $2^{cmc},4$, c'est-à-dire au vol. nécessaire pour produire la mousse persistante dans 40 cmc. d'eau pure, et les divisions sont bien egales à $\frac{2^{cmc},4 - v}{22}$ correspondant à 1 degré hydrotimétrique.

Exécution de l'essai hydrotimétrique. — On vérifie d'abord la liq. d'épreuve à cause des variations possibles dans la composition du savon. Pour cela, on introduit 40 cmc. de la liq. à $CaCl^2$ dans le flacon d'essai, on remplit la burette jusqu'au trait supérieur avec la liq. d'épreuve et verse goutte à goutte dans le flacon en refermant fréquemment et agitant vivement. On continue à verser le savon jusqu'à ce qu'il se forme une mousse de 5 mm. environ d'épaisseur *persistant au moins dix minutes*. S'il faut moins de 22 divisions de la burette, on corrige par tâtonnement en ajoutant de l'eau pure à la liq. d'épreuve; s'il en faut plus, on corrige la liq. en y ajoutant une sol. de savon plus concentrée.

La liq. d'épreuve étant ainsi ajustée, on opère de la même façon pour l'eau à essayer, et le nombre de divisions *comptées à partir du zéro*, qu'il a fallu employer pour obtenir la mousse persistante est le *degré hydrotimétrique* de l'eau.

Quand le degré est supérieur à 25 ou 30, il se forme des grumeaux dans le liq., et la méthode devient moins exacte. On tourne alors la difficulté en n'employant

que 10, 20 ou 30 cmc. de l'eau à essayer, en complétant chaque fois le vol. à 40 cmc. avec de l'eau distillée : c'est dans ce but que le flacon d'essai est gradué en 10, 20. 30 ou 40 cmc. On opère comme ci-dessus et l'on obtient le titre en multipliant le nombre de degrés trouvés par 4, 2 ou 4/3 suivant qu'on est parti de 10, 20 ou 30 cmc.

L'essai hydrotimétrique peut donner, comme l'ont indiqué leurs auteurs, des résultats analytiques beaucoup plus complets en faisant les quatre opérations suivantes, (exigeant au plus 500 cmc. d'eau), qui donnent 4 équations du 1er degré à 4 inconnues, savoir : CO^2 — CO^3Ca — les sels de Ca autres que CO^3Ca — et les sels de Mg.

1° On prend le degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel ;

2° On précipite à froid la chaux par 2 cmc. d'oxalate d'amm. à 1/60. laisse reposer 1/2 h., filtre et prend le degré du filtrat ;

3° On fait bouillir l'eau 1/2 h., ce qui dégage CO^2 des bicarbonates et précipite CO^3Ca, laisse refroidir, complète le vol. initial par de l'eau distillée, filtre et reprend le degré hydrotimétrique, qu'on diminue de 3° pour tenir compte de la solubilité de CO^3Ca dans l'eau, CO^3Ca n'étant pas en effet complètement insol. ;

4° On prend enfin le degré de l'eau bouillie, puis filtrée et additionnée à froid d'oxalate d'amm. pour précipiter les sels de Ca non déposés par l'ébullition.

Supposons qu'on ait trouvé les degrés suivants :

1° Degré de l'eau à l'état naturel . . . . = 25°.
2° — précipitée à froid par l'oxalate. . . . . = 11°.
3° — bouillie, après défalcation de 3° . . . . = 12°.
4° — bouillie, filtrée et précipitée par l'oxalate = 8°.

Ces résultats s'interprètent ainsi :

1° Le premier titre (25°) représente la somme des actions exercées sur le savon par CO^2, CO^3Ca et les sels divers de Ca et Mg contenus dans l'eau essayée ;

2° Le second (11°) représente les sels de Mg et le CO^2 restant dans l'eau après élimination de la chaux ; donc 25° — 11° = 14° représentent les sels de Ca contenus dans l'eau ;

3° Le troisième (12° après correction) représente les sels de Mg et les sels de Ca autres que CO^3Ca ; par suite 25° — 12° = 13° représentent CO^3Ca plus CO^2.

4° Le quatrième (8°) représente les sels de Mg.

De ces données, on déduit : sels de chaux (14°) + sels de Mg (8°) = 22°. Il est alors évident que 25° — 22° = 3° représente la part afférente à CO^2. Comme $CO^3Ca + CO^2$ = 13°, on a donc 13° — 3° = 10° pour la part de CO^3Ca. On a donc ainsi en résumé :

CO^2 en sus des carbonates neutres . . . . =	3°
CO^3Ca . . . . =	10°
SO^4Ca et sels de Ca autres que CO^3Ca . . . . =	4°
Sels de Mg . . . . =	8°
Total =	25°

Boutron et Boudet ont dressé le tableau suivant indiquant le poids des différents sels qui, mis en sol. dans 1 lit. d'eau, correspondent à 1° hydrotimétrique :

CaO	0gr,0057	SO^4Mg	0gr,0125
$CaCl^2$	0gr,0114	NaCl	0gr,0120
CO^3Ca	0gr,0103	SO^4Na^2	0gr,0146
SO^4Ca	0gr,0140	A. sulfurique anhydre . . .	0gr,0082
MgO	0gr,0042	Cl	0gr,0073
$MgCl^2$	0gr,0090	Savon à 30 p. 100 d'eau. . .	0gr,1061
CO^3Mg	0gr,0088	CO^2 gazeux	5 cmc.

D'après ce tableau, l'eau précédente contient : 15 cmc. de CO^2 dissous, 0gr,103 de CO^3Ca, 0gr,056 de SO^4Ca (ou d'une qté équivalente de $CaCl^2$), 0.072 de $MgCl^2$ (ou d'une qté équivalente de sels de Mg). Il est à remarquer que, pour les sels que l'on rencontre habituellement dans les eaux douces, les coefficients du tableau précédent diffèrent peu de 0,01 : on peut donc dire que le degré hydrotimétrique d'une eau douce ordinaire représente à peu près le poids exprimé en centigrammes des sels terreux contenus dans 1 lit. de cette eau.

En se référant à ce qui a été dit plus haut, on voit que les eaux dont le degré hydrotimétrique est $\leqq 30^\circ$ sont bonnes pour la boisson, le blanchissage et la cuisson des légumes : excellentes pour les chaudières (à la condition qu'elles ne renferment pas de $MgCl^2$). Si le titre est $> 30^\circ$ mais $< 60^\circ$, l'eau est médiocre pour la boisson et les générateurs (assez incrustante), mauvaise pour la cuisson des légumes, impropre au blanchissage. Si le titre est $> 60^\circ$, l'eau est impropre aux usages domestiques et industriels.

Nota. — Il va sans dire qu'on peut utiliser une burette de Mohr pour trouver le degré hydrotimétrique, mais il faut alors transformer les volumes observés en degrés en se servant des données calculées plus haut (retrancher $\frac{2^{cmc},4}{23}$ du vol. observé pour tenir compte de la constante v et convertir en degrés à raison de $\frac{2^{cmc},4}{23}$ par degré).

47. Analyse des eaux minérales.

L'extrait sec s'obtient par évaporation en capsule de platine et dessiccation à 180° d'un vol. suffisant pour obtenir 5 à 10 gr. de résidu suivant le nombre et la nature des dosages à faire.

La silice, le fer, la chaux, la magnésie, l'a . sulfurique, le chlore, l'a. carbonique et les matières organiques se dosent comme dans les eaux douces (46).

H^2S est dosé par iodométrie sur l'eau telle quelle (81 *c*). Dans le résidu sec, on dose l'a. nitrique par le réactif sulfophénique (97 *b* 3°), l'a. phosphorique sous forme de phosphomolybdate d'amm. (104 *d*), et l'arsenic pondéralement ou par l'app. de Marsh (106 *b* 2°) suivant sa teneur.

Les alcalis : potasse, soude, lithine, sont dosés comme il sera indiqué à la séparation de ces corps (160) ; l'ammoniaque par le réactif de Nessler (95).

Pour les éléments plus rares, voir leur dosage aux chapitres correspondants ; consulter aussi les traités ou mémoires spéciaux : Frésénius (II, p. 32), Carnot (III, p. 449), Moureu et Lepape (*Ann. Min.*, (10), **15**, 465 ; 1909 — *Bull. Soc. Chim.*, conférence, 1911) et Brochet (*Ann. Min.*, (10), **17**, 437 ; 1910) pour le dosage des gaz rares et la détermination du pouvoir radioactif.

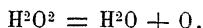
EAU OXYGÉNÉE

$H^2O^2 = 34,016$

48. Propriétés analytiques.

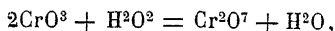
L'eau oxygénée est un liq. incolore, sol. dans l'éther qui l'enlève en partie à une sol. aqueuse par agitation. Elle se décompose spontané-

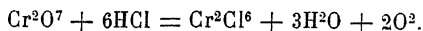
ment avec facilité, surtout si elle est concentrée ; la chaleur et les corps poreux facilitent cette décomposition :

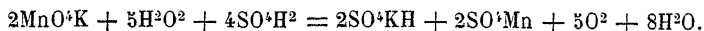
$$H^2O^2 = H^2O + O.$$

Elle est assez stable en sol. aqueuse étendue, faiblement acidulée (par HCl p. e).

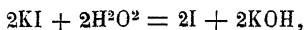
Elle précipite à l'état de bioxydes hydratés les oxydes alcalino-terreux.

Avec l'a. chromique ou les bichromates en sol. acide (SO^4H^2 ou HCl), elle donne une coloration bleu intense (réaction de Barreswill) attribuée à la formation d'a. perchromique Cr^2O^7 suivant l'équation :

$$2CrO^3 + H^2O^2 = Cr^2O^7 + H^2O,$$

qui constitue une réaction très sensible de l'eau oxygénée. Cette liq. bleue est peu stable et se décompose lentement à froid, rapidement à chaud, en CrO^2 et O si l'on part de CrO^3 pur, en sel de Cr^2O^3 et O si liq. est acide :

$$Cr^2O^7 + 6HCl = Cr^2Cl^6 + 3H^2O + 2O^2.$$

En présence des *alcalis* ou de l'amm., H^2O^2 agit comme *oxydant* énergique (transformation de Cr^2O^3 hydraté en chromate, de MnO en oxyde salin brun noir Mn^6O^{11}, des sulfures, sulfites et hyposulfites alcalins en sulfates, etc.). Mais en présence des *acides*, H^2O^2 agit souvent comme *réducteur* (réduction des manganates et permanganates à l'état de sels de MnO, des hypochlorites à l'état de chlorures, etc.). Cette action paradoxale tient probablement à la formation de trioxyde d'hydrogène H^2O^3, très instable, qui se décompose ensuite à la temp. ordinaire avec dégagement d'oxygène. Dans ces réductions, l'eau oxygénée perd une quantité d'oxygène égale à celle qu'elle enlève au composé en présence :

$$2MnO^4K + 5H^2O^2 + 4SO^4H^2 = 2SO^4KH + 2SO^4Mn + 5O^2 + 8H^2O.$$

Par contre, H^2O^2 en liq. acide agit comme oxydant : sur KI dont l'iode est mis en liberté suivant la réaction :

$$2KI + 2H^2O^2 = 2I + 2KOH,$$

sur les sels ferreux qui sont toujours transformés en sels ferriques que la liq. soit neutre, acide ou basique, etc. Il n'y a donc pas de règle absolue pour l'effet réducteur de H^2O^2 en liq. acide, mais son action oxydante en liq. alcaline est très générale.

Ces deux sortes d'action sont d'un usage fréquent en analyse minérale.

Emploi de l'eau oxygénée comme réactif. — H^2O^2 est souvent employée comme réactif en analyse, surtout comme oxydant : l'avantage est que, l'action terminée, on élimine l'excès par simple ébullition. On se sert aussi d'H^2O^2 pour des analyses volumétriques, en l'employant diluée pour qu'elle soit plus stable.

L'eau oxygénée ordinaire du commerce est obtenue par l'action sur BaO^2 d'acides formant des sels insol. avec BaO, tels que SO^4H^2, HF, l'a. fluosilicique, l'a. phosphorique, etc., qui donnent du premier coup une eau plus concentrée (10 à 12 vol. d'O disponible) qu'avec le procédé Thénard. Elle contient donc toujours un excès de ces acides qui est une gêne dans beaucoup de cas (p. e. oxydation de liq. contenant des sels de Ca donnant des sels insol. ou peu sol. avec ces acides ; peroxydation de liq. ferreuses où l'on doit doser ultérieurement le phosphore). On peut la débarrasser de ces impuretés en y versant quelques gouttes d'eau de baryte qui précipite ces acides et dont l'excès se précipite aussi sous forme de BaO^2, $2H^2O$. Il est plus simple d'employer de l'eau oxygénée pure concentrée, obtenue par distillation fractionnée sous pression réduite, qu'on trouve actuellement dans le commerce (*perhydrol* de Merck à 50 vol. d'O, p. e.).

49. Recherche qualitative et dosage de l'eau oxygénée.

Pour les recherches qualit., les réactions les plus sensibles sont les suivantes :

1° Addition de sulfocyanure d'amm. et de sel ferreux en liq. acide ou neutre, donnant une coloration rouge ;

2° Formation d'a. perchromique bleu avec CrO^3 en liq. étendue ; agiter avec quelques gouttes d'éther pour rassembler l'a. perchromique ;

3° Décoloration du permanganate de K en liq. acide ;

4° Addition d'une sol. légèrement acide de KI et d'amidon donnant la coloration bleue de l'iodure d'amidon (beaucoup d'autres corps : Cl, les hypochlorites, les nitrites, etc. produisent le même effet).

Le dosage d'H^2O^2 se fait aisément par MnO^4K en liq. acide en utilisant la réaction indiquée ci-dessus (48). On acidifie par quelques gouttes d'a. sulfurique un vol. déterminé d'eau oxygénée placé dans une fiole à fond plat et l'on y verse à froid, en agitant constamment, une sol. titrée de MnO^4K jusqu'à coloration rose persistante. D'après la réaction ci-dessus, $5H^2O^2$ sont décomposés par $2MnO^4K$; on se sert d'une sol. $N/_{10}$ de caméléon, à $3^{gr},161$ de sel cristallisé par litre, dont 1 cmc. correspond à $1^{mgr},7$ d'H^2O^2, ou encore à $0^{mgr},8$ d'O disponible.

On peut aussi utiliser la même réaction, mais sans avoir besoin de titrer le caméléon, en mesurant le vol. d'O dégagé de l'eau oxygénée sous l'action d'un excès de MnO^4K, p. e. avec l'app. Lunge en se servant pour décomposer H^2O^2 par le caméléon d'un dispositif identique à celui qu'on emploie pour le dosage des hypochlorites par gazométrie (60).

CHAPITRE V

FAMILLE DES HALOGÈNES

50. Classification et propriétés générales.

La famille des halogènes comprend le *chlore*, le *brome*, l'*iode* et le *fluor* : on peut y rattacher le *cyanogène* et le *sulfocyanogène*. Ils forment l'ion monovalent négatif des hydracides, et en outre (sauf F et CyS) des complexes avec l'oxygène jouant le rôle d'ion négatif dans des acides monobasiques.

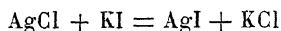
Le chlore, le brome et l'iode forment un groupe uni par de telles similitudes dans les propriétés des composés correspondants que nous les étudierons parallèlement ; au contraire le fluor, le cyanogène et le sulfocyanogène ainsi que leurs composés ont des propriétés assez dissemblables pour qu'il y ait lieu de les étudier séparément.

En tant qu'ions simples Cl, Br et I ont des propriétés qui se modifient régulièrement dans l'ordre des poids atomiques. Leur réactif spécifique est l'argent qui forme avec chacun d'eux des pr. blancs ou jaunâtres, extrêmement peu sol. dans l'eau, noircissant à la lumière, d'autant plus vite qu'il y a du sel d'Ag en excès ; la solubilité de ces pr. dans NH^3 est très grande pour Cl, faible pour Br et presque nulle pour I.

Les hydracides qu'ils forment ont une stabilité décroissante de HCl à HI : HCl est un des gaz binaires les plus stables aux temp. élevées, tandis que HI se dissocie à une temp. peu élevée. L'influence des corps oxydants sur les hydracides va par suite en croissant de HCl à HI. La même gradation se retrouve dans les sels alcalins que forment Cl, Br et I, en sorte que Cl déplace Br et I de leurs combinaisons avec l'hydrogène et les métaux, et que Br déplace I. L'ordre de stabilité est inverse pour les acides oxygénés : c'est I qui en présence du chlore et de corps oxygénés, tend à s'emparer de l'oxygène. Ces différences d'énergie chimique et de stabilité s'expliquent aisément par les chaleurs de combinaison :

HALOGÈNE	+ H (Acide dissous).	+ K (Sel dissous).	+ Ag (pr. amorphe).	+ O^3 + H (Acide dissous).
Cl gaz	+ $39^c,4$	+ $101^c,2$	+ $29^c,0$	+ $22^c,0$
Br gaz	+ $32^c,3$	+ $94^c,1$	+ $23^c,7$	+ $16^c,2$
I gaz.	+ $20^c,0$	+ $81^c,8$	+ $15^c,6$	+ $64^c,5$

Les chaleurs de combinaison expliquent également l'anomalie apparente que présentent les sels halogénés de l'argent traités par les sels alcalins : c'est AgI qui est alors le plus stable. KCl est en effet sans action sur AgI précipité, tandis que KI transforme rapidement AgCl en AgI parce que la réaction :

$$AgCl + KI = AgI + KCl$$

dégage + $11^c,4$ d'après les données du tableau précédent.

L'iode et le brome sont beaucoup plus sol. dans une sol. de leurs sels que dans l'eau pure. Cela tient à ce que les halogènes y sont, non plus à l'état de sol. physique, mais à l'état de véritable combinaison (KI^3 ou KBr^3) peu stable d'ailleurs et dégageant facilement l'halogène libre. On se sert fréquemment en analyse de sol. de bromures ou iodures alcalins pour obtenir des solutions de Br ou I beaucoup plus riches que les simples sol. aqueuses.

Le fluor se distingue complètement des trois halogènes précédents, en ce qu'il ne forme pas avec l'argent de combinaison insol. ; il en forme par contre avec les métaux alcalino-terreux alors que ceux-ci donnent des sels sol. avec Cl, Br et I. On retrouve une semblable anomalie dans les groupes de métaux alcalins et terreux, où les éléments les plus légers (Li et Gl) ont des propriétés assez différentes de celles des métaux du même groupe.

Le cyanogène et le sulfocyanogène se rapprochent au contraire de Cl, Br et I par l'ensemble de leurs propriétés : ils forment en particulier avec Ag des sels insol. d'apparence identique à celle des chlorure, bromure et iodure d'argent. Le cyanogène se distingue des autres halogènes par la grande facilité avec laquelle il forme, en s'unissant aux métaux, des complexes dans lesquels les propriétés habituelles du cyanogène sont complètement dissimulées (ferro-, ferricyanogène, bleu de Prusse, etc.).

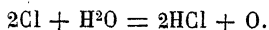
CHLORE. — BROME. — IODE

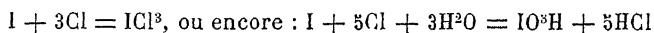
$Cl = 35,46$ $Br = 79,92$ $I = 126,92$

Etat naturel. — Le chlore, le brome et l'iode ne se rencontrent jamais à l'état libre ; ils existent surtout à l'état de chlorures, bromures et iodures alcalins dans l'eau de mer.

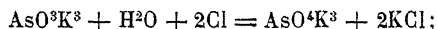
51. Propriétés analytiques du chlore, du brome et de l'iode.

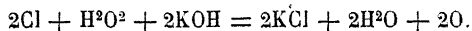
a. **Propriétés analytiques du chlore.** — Le chlore est un gaz jaune verdâtre à odeur forte et irritante, de d = 2,489 ; poids du litre = 3gr,218 à 0° et 760 mm. Il est sol. dans l'eau et présente un maximum de solubilité vers 8° (sol. = 3 vol.) ; l'eau saturée à la temp. ordinaire en renferme environ 2,5 fois son vol., soit en poids 0,75 p. 100. La sol. aq. s'altère à la lumière :

$$2Cl + H^2O = 2HCl + O.$$

Cl se combine lentement à H dans l'obscurité, instantanément à la lumière ; il enlève H à la plupart des composés hydrogénés, et se combine à tous les métaux même à froid. Il décompose les iodures et bromures à froid, en déplaçant I et Br qui sont mis en liberté ; avec I la réaction est rendue très sensible en présence d'amidon, par formation d'iodure d'amidon bleu qu'un excès de chlore détruit d'après la réaction :

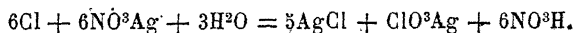
$$I + 3Cl = ICl^3, \text{ ou encore : } I + 5Cl + 3H^2O = IO^3H + 5HCl$$

en présence de l'eau qui forme de l'a. iodique avec ICl^3.

Le chlore agit comme oxydant énergique vis-à-vis des sels suroxydables. C'est ainsi qu'il transforme l'arsénite de K en arséniate en présence de l'eau, suivant la réaction :

$$AsO^3K^3 + H^2O + 2Cl = AsO^4K^3 + 2KCl;$$

les sels ferreux en sels ferriques ; la potasse en hypochlorite et chlorure à froid, en chlorate et chlorure à chaud ; le soufre libre et les sulfures en sulfates, en présence de KOH, etc. L'eau oxygénée alcaline le transforme uniquement en chlorure :

$$2Cl + H^2O^2 + 2KOH = 2KCl + 2H^2O + 2O.$$

Il décolore l'indigo qu'il transforme en un corps jaune peu coloré.

Dans une sol. de nitrate d'Ag, Cl donne un pr. d'AgCl incomplet, une partie de l'argent passant à l'état de chlorate :

$$6Cl + 6NO^3Ag + 3H^2O = 5AgCl + ClO^3Ag + 6NO^3H.$$

Très employé comme réactif, soit à l'état de gaz, soit en sol. aq., le chlore s'obtient suffisamment pur par MnO^2 et HCl, avec flacon laveur. MnO^2 renfermant souvent des carbonates, si l'on veut Cl exempt de CO^2 (qui ne gêne pas en général pour les réactions analytiques du Cl) on n'a qu'à traiter d'abord MnO^2 par NO^3H et à sécher.

b. **Propriétés analytiques du brome.** — Le brome est un liq. rouge foncé, très dense (d = 3,187), donnant des vapeurs rouges à odeur irritante, bouillant à 63°.

Il est sol. dans l'eau ; sa sol. aq. saturée à froid contient 3,5 p. 100 de Br : elle se décompose à la lumière comme l'eau de chlore en HBr et O. Le brome est plus sol. dans CS^2, l'éther et le chloroforme qui l'enlèvent à l'eau ; très sol. dans KBr, dans HCl concentré, etc.

Br décompose les iodures alcalins et bleuit KI amidonné.

C'est un oxydant énergique en présence de l'eau ou des alcalis. Comme le chlore, il transforme l'arsénite de K en arséniate, SO^2 en SO^3, les sels ferreux en sels ferriques, les sels de MnO en Mn^6O^{11} en présence des alcalis, la potasse en bromure et hypobromite à froid (seulement en KBr avec H^2O^2), en bromure et bromate à chaud. Il décolore l'indigo, et donne avec NO^3Ag des bromure et bromate d'Ag tous deux insol. dans l'eau, mais sol. dans NH^3.

Assez employé comme réactif, le brome se trouve dans le commerce suffisamment pur pour les usages de la chimie analytique ; cependant il contient parfois des traces d'a. sulfurique dont il est nécessaire de tenir compte par un essai préalable, quand on se sert du brome pour l'attaque des sulfures en vue du dosage du soufre.

c. **Propriétés analytiques de l'iode.** — L'iode est un corps solide à la temp. ordinaire, de d = 4,95. Il fond à 114° et bout vers 200° en donnant des vapeurs violettes d'odeur caractéristique.

Il est beaucoup moins sol. dans l'eau que le brome : 1 lit. d'eau dissout seulement $0^{gr},18$ d'iode en donnant une sol. brune, stable. Il est plus sol. dans les liq. organiques : alcool, éther (sol. brunes), CS^2, chloroforme (sol. roses ou violettes suivant la concentration) ; ces solvants l'enlèvent à l'eau. Il est très sol. dans les sol. d'a. iodhydrique ou de KI (sol. brunes).

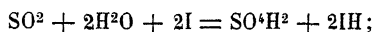
La réaction caractéristique de l'iode est la coloration bleu foncé intense qu'il donne à l'empois d'amidon fraîchement préparé et bien clair (l'empois fermenté ne se colore plus par l'iode). La coloration disparaît par la chaleur à 70°, et reparaît par refroidissement si l'iode

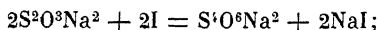
ne s'est pas évaporé ; elle se produit non pas avec les iodures, mais seulement avec l'iode libre : aussi doit-on considérer l'iodure d'amidon plutôt comme une solution solide d'iode dans l'amidon que comme un iodure. Ce corps se comporte dans l'eau comme les colloïdes et est précipité par les sels métalliques (SO^4Na^2 p. e.). Un grand excès d'amidon de même qu'un grand excès d'iode tend à faire disparaître la coloration : le mieux est d'employer de l'empois clair à 1 p. 100 d'amidon.

La sensibilité très grande de la réaction est diminuée par la présence de l'alun et des sulfates de K, Na, Mg. La réaction n'a pas lieu en présence de quelques matières organiques comme l'albumine qui s'empare de l'iode et empêche l'action de l'amidon.

L'iode agit comme oxydant en présence de l'eau :

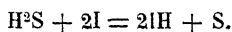
1° Sur l'a. sulfureux dilué avec formation de SO^4H^2 et IH :

$$SO^2 + 2H^2O + 2I = SO^4H^2 + 2IH;$$

2° Sur l'hyposulfite de soude avec formation de tétrathionate de soude et d'iodure (réaction de Gélis et Fordos) :

$$2S^2O^3Na^2 + 2I = S^4O^6Na^2 + 2NaI;$$

3° Sur l'arsénite de K, qu'il transforme en arséniate ;

4° Sur les sol. alcalines avec lesquelles il donne seulement de l'iodure et de l'iodate, l'hypoiodite instable se transformant immédiatement en iodate (si les sol. alcalines sont additionnées d'eau oxygénée, il y a formation d'iodure seulement).

Avec H^2S en sol. aqueuse, l'iode donne :

$$H^2S + 2I = 2IH + S.$$

Toutes ces réactions sont utilisées pour des dosages volumétriques importants.

Avec NO^3Ag, l'iode donne un pr. d'iodure et d'iodate insol. dans l'eau ; l'iodate seul est sol. dans l'ammoniaque.

L'iode est très employé comme réactif en analyse. L'iode commercial ordinaire contient des traces de Cl et Br ; par plusieurs sublimations, en laissant perdre le début et la fin, on obtient des cristaux très purs. On évite toute trace de Br ou Cl en broyant l'iode avec 1/10 de KI et sublimant : Cl et Br restent combinés avec K dans le résidu.

52. Dosage du chlore, du brome et de l'iode libres.

a. **Chlore.** — On pourrait imaginer facilement des dosages pondéraux, mais c'est toujours par titrimétrie qu'on opère, d'une façon plus simple

et plus rapide que par pesée : on peut se servir soit de KI, soit de l'arsénite de K.

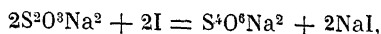
Dosage par KI. — Un vol. déterminé du mélange gazeux ou du liq. contenant le Cl à doser, ou encore le Cl dégagé dans une réaction, est mis en contact avec un excès d'une sol. de KI pur (bien exempt d'iodate, ce dont on s'assure en ajoutant de l'empois d'amidon et quelques gouttes d'HCl qui donne de l'iode libre avec les iodates). L'iode mis en liberté est ensuite titré à l'hyposulfite de soude, comme on le verra plus loin (52 *c*).

Dosage par AsO^3K. — On recueille le Cl dans un vol. connu d'arsénite titré en excès, en milieu neutralisé au besoin par CO^3HK, et on détermine ensuite l'excès d'arsénite par une liq. titrée d'iode, comme on le verra plus loin (52 *c*).

b. **Brome**. — Le brome se dose par titrimétrie exactement comme Cl, c'est la meilleure méthode pour les sol. de Br. Avec le Br liquide, on peut opérer par pesée, en introduisant Br peu à peu dans H^2O^2 additionnée de KOH pure, ce qui donne KBr (51 *b*) que l'on dose par NO^3Ag en liq. nitrique.

c. **Iode**. — Le dosage de l'iode libre est d'une très grande importance parce qu'un assez grand nombre d'analyses peuvent être ramenées à ce dosage, ainsi que l'a montré Bunsen. On peut opérer par pesée exactement comme pour Br, mais il est toujours préférable d'employer les méthodes volumétriques, constituant l'*iodométrie*, extrêmement précises et plus expéditives que les méthodes pondérales. On peut opérer soit à l'hyposulfite de Na, soit à l'arsénite de K.

Dosage par l'hyposulfite de soude. — La réaction fondamentale

$$2S^2O^3Na^2 + 2I = S^4O^6Na^2 + 2NaI,$$

(51 *c*), doit être effectuée en liq. légèrement acide ; si elle l'était trop, SO^2 pourrait être dégagé de la liq., et le mieux est de saturer *presque* l'excès d'acide par CO^3NaH pur. Il faut opérer *à froid*, parce qu'à chaud, l'iode libre agit comme oxydant sur le tétrathionate qu'il transforme en sulfate.

On obtient le maximum de précision en faisant le titrage *en retour*. On opère toujours sur l'iode en sol. dans KI au 1/10 environ ; on étend d'eau, place la liq. dans un verre à fond plat, puis verse avec une burette graduée la sol. titrée d'hyposulfite jusqu'à décoloration com-

plète de la liq. On note le vol. V d'hypo. versé et on ajoute 3 à 4 cmc. d'empois d'amidon frais; on fait couler d'une autre burette une sol. titrée d'iode, de même titre que l'hypo., jusqu'à apparition de la couleur bleue persistante : on lit le vol. V_1 d'iode employé, et $V - V_1$ représente exactement le vol. d'hypo. qui a été nécessaire pour produire la transformation de l'iode à doser suivant l'équation précédente.

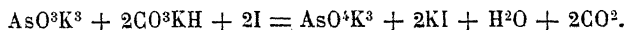
Le virage est plus net dans ce sens que dans l'autre; il est même si net qu'on peut employer des liq. non seulement N/10, mais même N/100 pour la détermination de très petites qtés d'iode. La réaction est d'ailleurs pratiquement instantanée (34 *a*) et ne comporte pas d'erreur relative appréciable.

Les liq. titrées d'iode et d'hypo. nécessaires pour ce dosage, ainsi que pour les nombreuses analyses basées sur l'iodométrie, se préparent comme suit.

Les sol. d'iode sont au plus $N/_{10}$. On pèse dans un verre de montre double avec bride $^1/_{10}$ d'éq. d'iode trisublimé pur et sec, soit 12gr,7 qu'on fait aussitôt passer dans un flacon jaugé de 1 litre (bouché à l'émeri si possible, l'iode altérant le liège). On ajoute 150 à 200 cmc. d'eau et 18 à 20 gr. de KI pur, exempt d'iodate (52 *a*) : on agite et quand l'iode est dissous, on complète à 1 litre; la liq. se conserve sans altération.

La sol. antagoniste d'hypo. $S^2O^3Na^2$, $5H^2O$, dont l'équivalent = 124 gr. se prépare en pesant 24gr,8 de cristaux (2 éq. d'hypo. correspondent à 1 éq. d'iode) et les dissolvant dans un ballon jaugé de 1 litre (la dissol. se fait assez lentement à cause du refroidissement causé par la sol. des cristaux). L'hypo. doit être exempt de sulfite : on reconnaît la présence de celui-ci en ajoutant $BaCl^2$ et un peu de sol. d'iode qui transforme le sulfite en sulfate, d'où pr. de SO^4Ba. La sol. d'hypo. se conserve assez longtemps inaltérée à l'abri de la lumière ; à la longue elle s'oxyde et dépose un peu de soufre, ce qui oblige à reprendre son titre avec la liq. d'iode. On doit toujours la vérifier au moment de sa préparation et de son emploi : elle doit correspondre exactement à son propre vol. de liq. $N/_{10}$ d'iode. On fait la vérification en ajoutant un peu d'empois d'amidon frais à 20 cmc. de la liq. d'hypo. et versant la liq. d'iode : si le titre est exact, on doit voir apparaître la coloration bleue aussitôt qu'il y a de l'iode en sus de 20 cmc. ; on corrige, le cas échéant, la liq. d'hypo. en y ajoutant un poids calculé d'eau ou d'hypo. d'après le vol. employé de liq. d'iode, qui sert de liqueur type à cause de son inaltérabilité.

2° ***Dosage par l'arsénite de potasse.*** — A l'inverse du dosage à l'hypo., le dosage à l'arsénite doit être fait en milieu alcalin. L'oxydation de l'arsénite par l'iode est en effet très lente en liq. acide, et rapide au contraire en liq. alcaline; mais comme les alcalis libres retardent la formation de l'iodure d'amidon, on rend alcalin aussi peu que possible, et le mieux, si la sol. d'iode est acide, est de neutraliser *presque* par du carbonate de soude (suivre au tournesol), puis d'ajouter un léger excès de bicarbonate. La réaction a lieu suivant l'équation :

$$AsO^3K^3 + 2CO^3KH + 2I = AsO^4K^3 + 2KI + H^2O + 2CO^2.$$

On verse alors la sol. d'arsénite en opérant exactement, comme dans la méthode à l'hypo., par titrage en retour après avoir ajouté l'empois d'amidon.

L'arsénite de K présente sur l'hypo. l'avantage d'être plus stable, mais il ne peut être utilisé qu'avec les liq. alcalines ou neutres, ce qui est d'un emploi moins général qu'avec les liq. acides.

La sol d'AsO^3K^3 se prépare comme il suit. L'éq. d'As^2O^3 ou $\frac{As^2O^3}{2} = 99$ gr. ; il faut donc $\frac{1}{10} \times \frac{99}{2} = 4^{gr},95$ d'anhydride arsénieux pour correspondre à $\frac{1}{10}$ d'éq. d'iode d'après l'équation précédente. On pèse donc $4^{gr},95$ d'a. arsénieux pur qu'on met dans un petit ballon en digestion avec 200 cmc. d'eau et 8 à 10 gr. de bicarbonate de K, puis on agite. On décante la liq. dans un ballon jaugé de 1 litre, et on recommence la même opération jusqu'à avoir tout dissous dans 1 litre avec 40 gr. environ de bicarbonate. On vérifie le titre avec la sol. d'iode comme pour l'hypo.

d. **Séparation de Cl, Br et I libres.** — On peut avoir à examiner des mélanges gazeux de chlore et d'air avec des traces d'HCl dans le procédé Deacon : le mieux est de faire passer un vol. déterminé dans une sol. froide de potasse qui absorbe Cl et HCl, et dont on détermine ensuite le degré chlorométique comme on le verra plus loin (60).

Pour analyser un mélange de Br + Cl (brome commercial), on le pèse dans une ampoule de verre scellée à la lampe et qu'on écrase avec une baguette de verre dans une sol. alcaline d'H^2O^2 : Cl et Br sont transformés en chlorures et bromures qu'on dose comme ci-après (55, 56).

Pour un mélange d'iode, brome et chlore (iode commercial impur), on opère de même sur un échantillon pesé entre deux verres de montre.

CHLORURES, BROMURES ET IODURES MÉTALLIQUES

Etat naturel. — Ils existent à l'état de chlorures, bromures et iodures alcalins dans l'eau de mer et les bancs de sel gemme de Stassfurt : les bromures et iodures qui ne s'y trouvent qu'à l'état de traces par rapport aux chlorures, se concentrent dans les eaux-mères ayant déposé NaCl et d'où on les extrait.

On en rencontre dans certaines eaux minérales salées et dans quelques mines d'argent contenant AgCl.

HCl existe dans les fumerolles et dans les eaux de quelques rivières coulant sur des terrains volcaniques.

Les iodures se rencontrent dans le salpêtre du Pérou avec des iodates, et l'on en trouve dans les plantes et animaux marins.

53. Acide chlorhydrique.

C'est un acide énergique, constamment employé en analyse minérale, soit seul, soit en mélange avec l'a. nitrique (eau régale), parfois à l'état gazeux (préparé par action de SO^4H^2 pur sur NaCl fondu).

La dissolution se trouve pure dans le commerce. L'acide concentré

marque 24° Baumé ($d = 1,20$) et contient 39,1 p. 100 d'HCl, en poids. Comme impuretés il peut contenir SO^4H^2 (dont on reconnaît la présence en traitant par $BaCl^2$ l'acide très étendu), SO^2 et $AsCl^3$; pour le purifier, on l'étend jusqu'à $d = 1,13$, fait passer quelques bulles d'H^2S qui précipite As, laisse reposer, et distille le liq. clair, en laissant perdre le début et la fin de la distillation : SO^2 se dégage au début et SO^4H^2 reste dans le résidu.

54. Propriétés analytiques des chlorures, bromures et iodures métalliques.

a. **Propriétés analytiques des chlorures.** — Les chlorures métalliques sont sol. dans l'eau sauf AgCl, Hg^2Cl^2 et Cu^2Cl^2. $PbCl^2$ est peu sol. à froid, notablement sol. dans l'eau chaude ou dans les sol. de AmCl, NaCl, etc.; le chlorure thalleux, les protochlorures d'or, d'iridium et de platine sont aussi très peu sol. dans l'eau.

Action de la chaleur. — Les chlorures alcalins et alcalino-terreux, ceux de Zn, Fe, Pb, Cu, etc., que la chaleur seule ne décompose pas, sont plus ou moins volatils. Les chlorures d'Ag et Hg sont volatils et décomposables par la chaleur; ceux d'or et de platine sont décomposés en Cl et métal à une temp. peu élevée. L'ébullition des sol. aq. de chlorures produit des pertes par entraînement, très notables avec $CuCl^2$. L'évaporation à sec des chlorures solubles donne généralement lieu à une décomposition partielle, et il reste un mélange de chlorures et d'oxydes qui ne se dissout plus intégralement dans l'eau : seuls les chlorures alcalins et alcalino-terreux restent inaltérés à la suite de l'évaporation à sec ou même d'une calcination modérée, au contraire $MgCl^2$ est transformé presque intégralement en MgO. Les oxychlorures restés insolubles dans l'eau peuvent en général être dissous dans HCl.

NO^3Ag. — Donne un pr. blanc caséeux ou grenu d'AgCl en liq. neutre ou azotique étendue; le pr. est peu sol. dans NO^3H concentré et chaud, notablement sol. dans HCl concentré, surtout à chaud, très sol. dans NH^3, les hyposulfites et les cyanures alcalins; dissous en proportions notables dans les chlorures concentrés en liq. neutre (en présence de $SnCl^2$, on a précipitation d'AgCl puis réduction; avec $PtCl^4$ on obtient du chloroplatinate d'Ag jaune).

Le pr. blanc d'AgCl prend vite au soleil et assez vite à la lumière diffuse une coloration violette, tournant peu à peu au gris, puis au noir. Il perd alors sa solubilité dans NH^3; on lui rend sa couleur blanche

et ses propriété primitives par l'eau de chlore ou l'E. R. très étendue.

Acétate de plomb. — Pr. blanc de $PbCl^2$ en sol. froide et concentrée, sol. dans beaucoup d'eau, surtout à chaud; sol. dans HCl.

SO^4H^2. — Avec un chlorure solide ou une solution concentrée évaporée avec SO^4H^2, on obtient des vapeurs d'HCl fumant à l'air, surtout s'il y a NH^3 à proximité. On peut ainsi transformer en sulfates, par SO^4H^2 en excès, tous les chlorures sauf AgCl, Hg^2Cl^2 et $HgCl^2$ qui sont très difficilement attaqués par l'a. sulfurique.

$SO^4H^2 + MnO^2$. — A chaud, dégagement de Cl (réaction de Berthollet).

A. chromique. — Dégagement de chlore, en sol. très concentrée et chaude.

b. **Propriétés analytiques des bromures métalliques.** — Ils sont sol. dans l'eau, sauf ceux des métaux à chlorures insol.; l'évaporation à sec et la chaleur ont la même action qu'avec les chlorures. Ils sont moins volatils que les chlorures correspondants.

NO^3Ag. — Pr. blanc un peu jaunâtre d'AgBr, insol. dans l'a. azotique étendu, diff[t] sol. dans NH^3 (l'amm. concentrée ordinaire étendue de 20 vol. d'eau dissout 200 fois plus d'AgCl que d'AgBr); très sol. dans l'hypo. et dans KCy. AgBr devient gris à la lumière sans passer par le violet.

Acétate de plomb. — Pr. blanc sol. dans une grande qté d'eau, sol. dans HCl.

Eau de chlore. — Met en liberté le brome qui colore en jaune plus ou moins rougeâtre la sol. aq.; on peut rassembler Br avec CS^2 ou le chloroforme qui se colorent en jaune ou en brun suivant la qté de Br. Par addition de KI, on transforme Br en I colorant davantage ces liquides.

SO^4H^2. — Concentré, dégage à chaud un mélange rouge de Br, HBr et SO^2 (HBr dégagé d'abord réduisant SO^4H^2).

$SO^4H^2 + MnO^2$. — A chaud, dégagement de Br seulement.

$SO^4H^2 + CrO^3$. — Dégagement de Br à chaud, même en sol. étendue.

MnO^4K. — Neutre, est sans action, mais dégage Br en présence des acides même étendus.

c. **Propriétés analytiques des iodures métalliques.** — Les iodures présentent de grandes analogies avec les chlorures et bromures, mais aussi quelques différences : ainsi l'iodure mercurique est insol. dans l'eau, et d'une façon générale les iodures sont moins sol. que les bromures. Les iodures sont plus fortement colorés que les chlorures et bromures correspondants : ainsi AgCl est blanc et AgI jaune, de même pour $PbCl^2$, etc.

NO^3Ag. — Donne un pr. jaune clair d'AgI insol. dans NO^3H étendu, presque insol. dans l'amm. qui le blanchit seulement en le transformant en iodure d'Ag amm. blanc ; insol. dans CO^3Am^2 ; très sol. dans KCy et dans l'hypo. AgI n'est pas réduit au rouge par H qui réduit au contraire aisément AgCl et AgBr (différence tenant à ce que la formation d'AgI dégage beaucoup plus de chaleur que IH gazeux, qui se forme avec $+ 0^c,4$ seulement).

$HgCl^2$. — Pr. rouge, sol. dans un exc. de R ou de KI.

Acétate de plomb. — Pr. jaune de PbI^2 très peu sol. à froid.

Chlorure palladeux. — Pr. brun rouge presque noir en liq. neutre ou faiblement acidulée par HCl ou NO^3H (différence avec les chlorures et bromures qui ne donnent pas de pr. en liq. acide avec $PdCl^2$).

SO^4Cu. — Pr. blanc de Cu^2I^2 et coloration de la liq. en brun (iode libre par décomposition spontanée de CuI^2 instable).

SO^4H^2. — Concentré, dégage I avec un peu de SO^2 et d'IH, par suite de l'action réductrice de IH sur SO^4H^2.

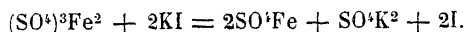
$SO^4H^2 + MnO^2$. — A chaud dégagement de I seul.

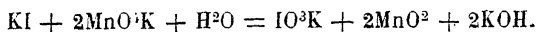
Eau de Cl ou Br. — Mise en liberté d'iode bleuissant l'empois d'amidon (ajouter l'eau de Cl *goutte à goutte* dans la liq. neutre ou acide, un excès de Cl décolorant l'iodure d'amidon). On peut rassembler par le chloroforme ou par CS^2 l'iode mis en liberté.

A. nitreux ou nitrite alcalin. — Versé dans un iodure acidulé par SO^4H^2, met en liberté l'iode par action réductrice d'IH sur NO^2H. On peut reconnaître I par l'empois d'amidon ou le chlorotorme ; un excès de R. ne décolore pas l'iodure d'amidon.

Sulfate ferrique. — Les iodures solubles chauffés avec une sol. de sulfate ferrique sont décomposés, et si l'on chauffe, il y a dégagement d'I avec formation de sels ferreux : cette réaction que ne produisent pas les chlorures et bromures, est due à l'hydrolyse du sel ferrique mettant en liberté SO^4H^2 qui agit sur l'iodure ; IH réduit alors le

sel ferrique à cause de sa facile dissociation en I et H libres :

$$(SO^4)^3Fe^2 + 2KI = 2SO^4Fe + SO^4K^2 + 2I.$$

MnO^4K. — En sol. acide, décompose les iodures comme les bromures avec mise en liberté d'iode; en sol. neutre, il y a formation d'iodate, tandis que les bromures et chlorures ne sont pas oxydés :

$$KI + 2MnO^4K + H^2O = IO^3K + 2MnO^2 + 2KOH.$$

AsO^4K^3. — Est réduit à l'état d'arsénite par les iodures, en sol. sulfurique (les chlorures et bromures sont sans action).

d. **Recherche qualitative des chlorures, bromures et iodures.** — 1° Un procédé rapide, mais peu précis, consiste à précipiter par NO^3Ag en liq. nitrique ; on lave le pr. de chlorure, bromure et iodure d'Ag, puis le traite à plusieurs reprises par l'amm. concentrée qui laisse AgI seul insol. On filtre et acidifie par NO^3H la liq. qui reprécipite AgBr et AgCl; on lave le pr. et le traite par un lavage rapide à l'amm. au 1/20 qui laisse presque complètement insol. AgBr et dissout entièrement AgCl, qu'on reprécipite par NO^3H dans le nouveau filtrat. On peut alors caractériser I, Br et Cl dans chaque pr.

2° *Par le sulfate ferrique et MnO^4K.* — On met dans un petit ballon la liq. acidulée par SO^4H^2 avec du sulfate ferrique, on dispose un tube abducteur aboutissant dans une sol. d'empois et l'on fait bouillir : I se dégage et colore l'empois en bleu. Après une ébullition de quelques min., on vérifie que de l'empois frais ne bleuit plus ; on ajoute alors dans le ballon quelques cristaux de MnO^4K, chauffe et reçoit les vapeurs de brome dans de l'eau qu'elles colorent en jaune (il y a aussi un peu de Cl entraîné).

3° On peut facilement transformer en procédé qualit. la méthode de séparation quant. ci-après (58) de Cl, Br et I.

Nota. — Si l'on a des sels halogénés insol., on les fond au rouge avec 4 p. de CO^3Na^2, reprend par l'eau, filtre, et dans le filtrat acidulé par NO^3H on fait les recherches comme ci-dessus.

DOSAGE DES CHLORURES, BROMURES ET IODURES

Les chlorures, bromures et iodures peuvent être dosés quant. soit par pesée, soit par titrimétrie. Les méthodes par pesée sont d'une grande précision à cause de l'insolubilité remarquable des sels haloïdes de l'argent sur laquelle elles sont basées, insolubilité qui est complète

dans l'eau, dans l'a. nitrique étendu et l'a. sulfurique étendu : on peut donc opérer en liq. acides permettant de maintenir nombre de corps en sol., et employer des liq. très étendues, ce qui est nécessaire pour éviter des entraînements d'autres sels, à redouter avec des pr. caséeux comme AgCl, AgBr ou AgI. Les dosages volumétriques sont un peu moins précis mais très rapides.

55. Dosage des chlorures.

a. **Dosage pondéral.** — Il se fait toujours à l'état de chlorure d'argent :

100 p. d'AgCl correspondent à 24,74 p. de Cl.

La liq. doit être diluée et faiblement acidifiée par NO^3H. S'il y a des carbonates alcalin libres, on acidule par NO^3H et laisse dégager CO^2 à froid ; s'il y a d'autres acides libres, on les sature par CO^3Na^2 puis ajoute NO^3H.

Dans la liq. *froide*, rendue ainsi faiblement azotique, on verse une sol. un peu étendue de NO^3Ag en excès, agite vivement et laisse rassembler le pr. qui se dépose assez vite. Dans la liq. éclaircie, on verse quelques gouttes de NO^3Ag pour vérifier que tout Cl est bien précipité. On chauffe alors, *mais seulement après que tout Cl a été précipité* : si l'on avait chauffé avant, il y aurait eu formation d'eau régale et dégagement de Cl en chauffant. A chaud, le pr. d'AgCl se rassemble beaucoup mieux qu'à froid, et prend une texture plus dense.

On laisse refroidir complètement, puis reçoit sur double filtre équilibré, sans plis, de petites dimensions, en lavant plusieurs fois par décantation, surtout s'il y a beaucoup de sels alcalins dans la liq. ; on termine par un lavage à l'eau bouillante, sèche à 100°, laisse refroidir dans l'exsiccateur, et pèse l'AgCl (sécher très vite, de préférence à la lumière artificielle pour ne pas décomposer AgCl par la lumière solaire).

Comme AgCl est très hygrométrique, on a intérêt, si le poids d'AgCl est un peu fort, à opérer comme il suit. Soit p le poids d'AgCl obtenu par différence des poids des filtres équilibrés ; on détache tout ce qu'on peut du filtre : soit p' le poids d'AgCl détaché. On chauffe ce pr. à 200° jusqu'à commencement de fusion de l'AgCl sur les bords, dans une capsule de porcelaine tarée d'avance (AgCl fondu adhérant fortement aux capsules). Soit p'' le poids final d'AgCl : le poids exact total est $p'' \times \frac{p}{p'}$.

On peut aussi, notamment dans le cas où AgCl a noirci par la lumière, séparer le pr. du filtre, brûler celui-ci, placer les cendres et le pr. dans une capsule de porcelaine tarée, reprendre par quelques gouttes d'a. azotique à chaud (pour réattaquer l'argent réduit par l'hydrogène du papier), puis par quelques gouttes d'HCl. On évapore alors à sec et chauffe jusqu'à commencement de fusion d'AgCl : le dosage est moins précis que dans le mode précédent, à cause de la volatilisation partielle du chlorure adhérant au papier.

S'il y a lieu de craindre que le pr. d'AgCl ne retienne des sels alcalins, on peut, après lavages répétés par décantation, dissoudre dans l'amm., puis reprécipiter par NO^3H.

La présence des matières organiques ralentit la pr. d'AgCl, mais ne l'empêche pas d'être complète.

Pour débarrasser les capsules de l'AgCl qui y adhère, on les remplit d'a. sulfurique

dilué et y place une grenaille de zinc qui réduit AgCl et donne Ag pulvérulent, facile à enlever.

Cas particuliers. — La pr. de Cl par NO^3Ag ne doit pas être effectuée directement dans les sol. contenant des chlorures de Sn, Hg, Sb, Pt et Cr, parce qu'il se produit alors ou bien un pr. complexe (Sn, Hg, Sb, Pt) ou un pr. incomplet (Cr^2Cl^6 vert). Dans ces différents cas, qui ne se rencontrent d'ailleurs jamais dans les analyses de produits minéraux naturels ou métallurgiques, on doit commencer par précipiter les métaux, et doser ensuite le chlore par NO^3Ag dans le filtrat d'où les métaux gênants ont été éliminés par une réaction appropriée.

Dans le cas de chlorures insol. on commence par une fusion au CO^3Na^2 et reprise par l'eau qui dissout NaCl formé.

b. **Dosage volumétrique.** — Deux procédés différents sont à recommander, suivant que la liq. peut être rendue rigoureusement neutre, ou qu'au contraire on est obligé de la laisser acide.

1° Cas d'une liqueur neutre : dosage par NO^3Ag titré avec chromate alcalin comme indicateur (procédé de Pelouze, perfectionné par Levol et Mohr). — Le principe est le suivant : si dans une sol. *neutre* d'un chlorure additionnée d'un peu de chromate neutre de K, on verse peu à peu du nitrate d'Ag, il se précipite AgCl blanc tant qu'il reste du Cl dans la liq. et au moment précis où tout le Cl est précipité, un excès de nitrate d'Ag précipite du chromate d'Ag rouge vif. Le virage n'est pas très net, parce qu'il se forme toujours un peu de chromate d'Ag aux dépens d'AgCl, et celui-ci ne devient très blanc que par agitation. Il est donc utile de pouvoir au besoin retitrer à nouveau dans le cas où l'on aurait dépassé le point voulu, et l'opération est dirigée en conséquence.

On prépare des sol. $N/_{10}$ de NO^3Ag et de NaCl (à 17 gr. de NO^3Ag pur fondu, et $5^{gr},85$ de NaCl pur, chauffé au rouge sans fondre, par litre), et l'on titre la sol. d'argent d'après celle de NaCl par une opération identique à l'essai. Les liq. se correspondent d'ailleurs à peu près cmc. à cmc. ; on atténue autant que possible l'influence de la qté un peu variable de chromate d'Ag nécessaire pour marquer la fin de la réaction, en donnant à la liq. à essayer à peu près la même concentration en Cl qu'à la liq. $N/_{10}$ de NaCl.

La sol. contenant le chlore à doser est *exactement* neutralisée, si elle ne l'est déjà, par CO^3Na^2 si elle est acide, par NO^3H si elle est alcaline, et l'on ajoute 3 gouttes d'une sol. saturée de chromate neutre de K. On verse goutte à goutte la liq. décime d'Ag avec une burette graduée en agitant constamment, jusqu'à ce que la coloration rouge, d'abord fugitive, devienne persistante : soit N cmc. le vol. versé. A ce moment, on ajoute 1 cmc. de la liq. décime de NaCl qui doit dissiper la coloration rouge, et l'on reverse avec plus de lenteur encore la liq. décime d'Ag jusqu'à coloration rouge ; soit n cmc. le nouveau vol. ajouté : $N + n - 1$ représente le nombre de dix-millièmes d'éq. de Cl contenus dans la liq. ($N + n$ étant le nombre de cmc. de la liq. d'Ag convertis en cmc. de NaCl).

Le degré de précision est d'au moins 1 cmc., soit $\frac{35^{gr}.5}{10000}$ de $Cl = 0^{mgr},0035$.

2° Cas d'une liqueur acide : titrage en retour par le nitrate d'argent et le sulfocyanure de potassium titrés (méthode de

Charpentier-Volhard). — Le principe est le suivant : à la sol. de chlorure, fortement acidifiée par NO^3H, on ajoute un vol. connu de NO^3Ag titré en excès; on filtre pour séparer l'AgCl précipité, et dans le filtrat on titre l'excès d'Ag par une sol. titrée de CySK en se servant de sulfate ferrique comme indicateur : la couleur rouge du sulfocyanure ferrique n'apparaît que lorsque tout l'argent a été précipité à l'état de sulfocyanure blanc qui ne gêne pas pour apercevoir la coloration. On doit filtrer l'AgCl à cause de son action sur le sulfocyanure ferrique qui fausserait les résultats.

On part d'une sol. décime de NO^3Ag à 17 gr. par litre. On prépare une liq. de CySK à 10 gr. environ par litre (le sel étant hygrométrique, on ne peut pas préparer de sol. décime exacte qui contiendrait par litre 9gr,7 de sel anhydre), et l'on titre cette sol. par comparaison avec la sol. décime d'Ag additionnée de 4 à 5 cmc. d'une sol. saturée de sulfate ferrique, en versant le sulfocyanure jusqu'à persistance de la couleur rouge, d'abord fugitive, du sulfocyanure ferrique. Soit v le vol. de sulfocyanure correspondant à un vol. V de la sol. décime d'Ag, plus que suffisant pour précipiter tout le Cl de la sol. de chlorure à analyser. On ajoute au chlorure ce vol. V et l'on filtre, puis on verse le sulfocyanure dans le filtrat additionné de 4 à 5 cmc. de la sol. ferrique jusqu'à persistance de la couleur rouge, comme dans le titrage précédent; soit v' le vol. de sulfocyanure ainsi ajouté : la qté de sulfocyanure correspondant au chlorure $= v - v'$, et la qté de Cl estimée en liq. décime d'argent $= V \times \frac{v - v'}{v}$.

56. Dosage des bromures.

On dose les bromures par pesée ou par titrimétrie exactement comme les chlorures :

100 p. d'AgBr correspondent à 42,56 p. de Br.

Comme NO^3H peut chasser Br en partie de la sol., il vaut mieux n'acidifier par NO^3H qu'après addition du nitrate d'Ag. On a d'ailleurs rarement à analyser des bromures sans chlorures, et l'on a surtout à doser de petites qtés de bromures avec des chlorures et parfois des iodures, notamment dans les eaux-mères : on doit dans ce cas employer la méthode indiquée ci-après (58) pour la séparation des chlorures, bromures et iodures.

57. Dosage des iodures.

a. **Dosage pondéral.** — On peut précipiter I soit par NO^3Ag, soit par les sels de palladium.

1° Par le nitrate d'argent. — On opère comme pour le dosage des chlorures, sauf que, quel que soit l'état de la sol., neutre, acide ou basique, on verse d'abord l'excès de NO^3Ag, et ce n'est qu'après qu'on acidifie par NO^3H, si besoin est :

100 p. d'AgI correspondent à 54,06 p. d'iode.

2° ***Par les sels de palladium*** (méthode de Lassaigne). — Dans la liq. un peu chlorhydrique, on verse un léger excès de sel palladeux (chlorure ou nitrate) et l'on abandonne 1 ou 2 jours à une douce chaleur. Le pr. alors complet est recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau chaude et pesé après dessiccation à 80° (à 100° PdI^2 se décompose légèrement). On peut aussi calciner PdI^2 et peser le Pd métallique qui reste :

100 p. de PdI^2 correspondent à 70,41 p. d'iode.
100 p. de Pd — 237,90 p. d'iode.

Ce procédé long et délicat ne s'emploie que pour doser l'iode en présence de Cl ou Br; il exige un réactif coûteux, mais est très précis.

b. **Dosage volumétrique.**

1° ***Par le nitrate d'argent.*** — On opère soit au chromatre neutre de K, soit au sulfocyanure, comme pour les chlorures ; dans le second cas, on doit verser la qté connue de NO^3Ag en excès avant d'aciduler par NO^3H, et il est inutile de filtrer l'AgI qui ne réagit pas sur le sulfocyanure ferrique.

2° ***Par le sulfate ferrique*** (méthode de Duflos). — Ce procédé permet de doser l'iode, même en présence de chlorures et de bromures : il consiste à mettre l'iode en liberté par un sel ferrique d'après la réaction indiquée (54 *d*), et à recueillir l'iode dans une sol. concentrée de KI où on le dose par une liq. titrée d'hypo. en présence d'empois d'amidon.

On introduit l'iodure à doser, avec un excès de sulfate ferrique, dans une petite cornue ou un matras en verre avec tube abducteur, et l'on recueille les vapeurs dans un flacon refroidi suivi d'un tube à boules dans lesquels on place la sol. de KI (éviter le plus possible le contact de l'iode avec le caoutchouc ou les bouchons). On porte à l'ébullition en facilitant le dégagement d'iode soit par un courant de CO , soit en ajoutant au préalable dans la liq. un peu de CO^3Mg. Ce procédé donne de bons résultats.

58. Séparation des chlorures, bromures et iodures.

Principe des méthodes de séparation. — Dans les composés naturels : eaux-mères des marais salants, du traitement des sels de Stassfurt, etc., on a le plus souvent un mélange de chlorures, bromures et iodures alcalins, dans lequel les seuls corps intéressants à doser sont le brome et l'iode. Ce n'est qu'exceptionnellement qu'on peut avoir à séparer et à doser chacun des halogènes dans un mélange seulement binaire, chlorures et bromures, ou chlorures et iodures ; dans ces cas-là, on n'a qu'à précipiter les deux halogènes par NO^3Ag et à les peser ensemble, ou à les doser ensemble par titrimétrie, puis sur une autre prise d'essai on dose Br seul ou I seul par les méthodes servant à la séparation des trois halogènes, ou s'il s'agit de l'iode, par la méthode précédente de Duflos. D'après les poids de Br ou I obtenus, on calcule le poids de AgBr ou AgI correspondant, qu'on retranche du poids total des chlorure et bromure (ou iodure) d'argent obtenu, et l'on a AgCl par différence.

Les méthodes proposées en grand nombre pour la séparation et le dosage des trois halogènes consistent généralement à doser successi-

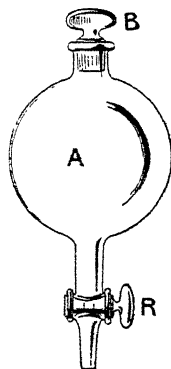
vement l'iode, puis le brome, en employant d'abord un oxydant agissant sur les iodures seuls, puis un oxydant un peu plus énergique agissant sur les bromures seuls : l'iode et le brome mis en liberté sont ensuite dosés volumétriquement par des méthodes iodométriques. Si l'on veut doser le chlore, on fait dans un troisième essai sur une autre portion de la sol., un dosage des trois halogènes ensemble, soit par pr. à l'état de sels d'Ag, soit par titrimétrie, et en déduisant les qtés préalablement dosées d'I et Br, on a Cl par différence. On peut d'ailleurs doser Cl à l'état d'AgCl, comme nous le verrons, dans la liq. d'où l'on a extrait l'iode et le brome.

Méthode de A. Carnot. — De ces différentes méthodes nous décrirons seulement celle de A. Carnot (*C.R.*, **126**, 187 ; 1898) qui est l'une des plus précises, et qui consiste à dégager à froid l'iode seul par l'a. sulfurique nitreux, puis à le retirer au moyen du sulfure de carbone ; à déplacer ensuite le brome par CrO^3 dilué, à 100°, puis à le retirer par CS^2 à froid.

La sol. neutre des sels, qui ne doit contenir que quelques décigrammes au plus en iodures et bromures, est étendue à 200 cmc. environ et placée dans un entonnoir à boule A (fig. 54), en verre mince pour pouvoir supporter le B. M. sans se fendre, de 350 à 400 cmc. de capacité, muni à son extrémité inférieure d'un robinet R et à l'extrémité supérieure d'un bouchon à l'émeri bien rodé B. Dans la sol. froide. on laisse tomber 10 gouttes d'a. sulfurique concentré, saturé de vapeurs nitreuses produites par réaction de NO^3H sur l'amidon, puis on verse 15 cmc. de CS^2 pur, on ferme le bouchon B et agite vigoureusement : l'iode mis en liberté se dissout dans CS^2 qu'il colore plus ou moins en violet. On ouvre R au-dessus d'un filtre imbibé d'eau au préalable, laisse écouler avec précaution CS^2 qui s'est rassemblé au fond de la boule, et on ferme R au moment précis où il est atteint par la sol. aqueuse. On rajoute 3 à 4 gouttes d'a. sulfurique nitreux et 10 cmc. de CS^2, et recommence la même opération qu'on répète une troisième fois avec 1 à 2 gouttes d'a. sulfurique et 3 cmc. de CS^2 : l'iode est ainsi complètement enlevé.

Fig. 54.

Le CS^2 retenu sur le filtre mouillé est lavé plusieurs ois à l'eau froide, et l'on rajoute les premières eaux de lavage au liq. du ballon. Puis quand les eaux de lavage ne sont plus acides, on crève le filtre et recueille CS^2 dans une fiole bouchée à l'émeri ; on y rajoute 30 cmc. d'une sol. de bicarbonate de Na à 0,5 p. 100, et titre à l'hypo. $N/_{10}$ ou $N/_{100}$, jusqu'à décoloration, en agitant vigoureusement après chaque addition. CS^2 étant fortement coloré par l'iode, le virage est très net, même sans amidon.

Pour doser le brome, on verse dans la boule A quelques cmc. d'acide chromique à 10 p. 100 et 3 à 4 cmc. d'a. sulfurique au 1/2 ; on bouche immédiatement, et laisse flotter la boule dans un B. M. à 100° pendant 1/2 h. à 1 h., puis on la retire du B. M., laisse complètement refroidir, et épuise le brome mis en liberté dans la sol. par CS^2, en procédant exactement comme pour l'iode : le chlore des chlorures n'est pas mis en liberté à cause de la grande dilution de l'a. chromique. Le CS^2 recueilli sur filtre mouillé, puis lavé à l'eau est introduit de même en crevant le filtre dans

un flacon bouché à l'émeri où l'on ajoute 30 cmc. de CO^3NaH et un peu de KI dont le brome libère une qte équivalente d'iode, qu'on titre à l'hypo.

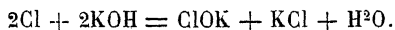
Le dosage du chlore se fait sur une autre prise d'essai comme on l'a indiqué plus haut, ou bien sur la même liq. privée d'iode et de brome, et ne contenant plus que les chlorures avec CrO^3 et l'a. sulfurique nitreux en excès : pour cela, on étend d'eau à 500 cmc. environ, additionne de NO^3Ag en excès et chauffe pour rassembler AgCl. Le pr. est un peu coloré par du chromate d'Ag ; on le purifie en décantant après refroidissement, et remplaçant la sol. par de l'eau chaude un peu azotique où le chromate d'Ag se dissout complètement : le pr. d'AgCl complètement blanc est reçu sur filtre taré.

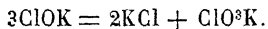
COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE, DU BROME ET DE L'IODE

Parmi les nombreux composés oxygénés que forment les halogènes, les seuls qu'il y ait à considérer en analyse minérale sont : les hypochlorites, les chlorates, les perchlorates et les iodates. Aucun ne se rencontre à l'état naturel, sauf les iodates dans le nitrate de soude du Pérou ; on trouve aussi parfois des traces de chlorates dans certains salpêtres.

59. Hypochlorites : ClOM'.

Propriétés analytiques des hypochlorites. — Les plus importants sont ceux de K, Na et Ca qui sont les plus stables ; ils se produisent par action du chlore à froid sur les hydroxydes :

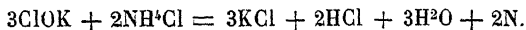
$$2Cl + 2KOH = ClOK + KCl + H^2O.$$

Ce sont des sels incolores, à odeur de chlore par suite de l'action du CO^2 de l'air, se décomposant facilement sous l'influence de la chaleur, parfois dès la temp. ordinaire, en dégageant de l'oxygène avec formation de chlorure et chlorate. Par l'ébullition, ils donnent seulement la réaction :

$$3ClOK = 2KCl + ClO^3K.$$

Les acides même faibles, CO^2 p. e., dégagent Cl^2O reconnaissable à son odeur ; HCl produit seulement du chlore :

$$ClOK + 2HCl = KCl + H^2O + 2Cl.$$

Comme les hypochlorites, à cause de leur mode habituel de production, sont mélangés de chlorures, les acides forts, comme SO^4H^2, en dégagent du chlore, au lieu de Cl^2O, par suite de l'HCl mis en liberté : ils libèrent ainsi autant de chlore qu'il en a fallu pour les produire.

L'addition de NH^4Cl à un hypochlorite dégage de l'azote :

$$3ClOK + 2NH^4Cl = 3KCl + 2HCl + 3H^2O + 2N.$$

Le peu de stabilité des hypochlorites qui leur fait mettre en liberté

Cl^2O instable, Cl ou O, en fait des oxydants très énergiques (d'où leur nom vulgaire de *chlorures décolorants*) fréquemment employés en analyse, soit sous forme de sol. d'hypochlorites, soit plutôt sous forme de Cl arrivant dans une lessive alcaline. Les hypochlorites décolorent rapidement l'indigo en sol. sulfurique, mettent en liberté l'iode des iodures en sol. acide, transforment les sels ferreux en sels ferriques, les arsénites en arséniates, etc.. Ils donnent dans les sels manganeux un pr. brun d'hydrate manganique, surtout en sol. alcaline.

$BaCl^2$ — Pas de précipité.

Nitrate de plomb. — Pr. blanc devenant peu à peu rouge, puis brun, par formation de PbO^2.

Nitrate d'argent. — Pr. blanc d'hypochlorite d'argent se décomposant rapidement en chlorure et chlorate.

MnO^4K. — Sans action.

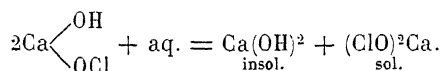
60. Dosage des hypochlorites : essais chlorométriques.

L'emploi des hypochlorites, à la place du chlore, comme décolorants, est très fréquent dans l'industrie (eau de *Javel* = ClOK ; eau de *Labarraque* = ClONa ; *chlorure de chaux* = mélange de $CaCl^2$ et de $Ca\left\langle{}^{OH}_{OCl}\right)$. Leur valeur commerciale dépend essentiellement de la qté de Cl libre qu'ils peuvent fournir, qté qui varie avec la façon dont ils ont été préparés et avec la durée d'exposition à l'air (action de CO^2). C'est surtout pour le chlorure de chaux que les méthodes d'essai rapide, connues sous le nom d'*essais chlorométriques,* ont été imaginées depuis longtemps, d'abord par Gay-Lussac, puis perfectionnées par la suite.

En France, on a l'habitude, depuis Gay-Lussac, d'apprécier la richesse en chlore d'un chlorure de chaux en *degrés chlorométriques*, le degré français indiquant combien 1 kil. de chlorure de chaux donne de litres de chlore mesuré à 0° et 760 mm. Dans les autres pays, on emploie le degré anglais indiquant la quantité en poids de chlore actif que peuvent dégager 100 parties de chlorure de chaux. On passe de l'un à l'autre de la manière suivante : un chlorure de chaux marquant n degrés français dégage par kil. $n \times 3^{gr},218$ de chlore, le litre de Cl sec mesuré à 0° et 760 mm. pesant $3^{gr},218$; 100 gr. contiennent donc $n \times 0^{gr},3218$ de chlore en poids. Le degré anglais est donc égal au degré français multiplié par 0,3218 et 100 degrés français valent 32,18 degrés anglais. Réciproquement, on convertira le degré anglais en degrés français en multipliant le degré anglais par $\frac{100}{32,18} = 3,1137$.

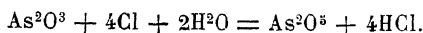
a. **Préparation de l'essai.** — Quel que soit le procédé employé (et bien des méthodes ont été proposées), il faut commencer par préparer

la dissol. pour l'essai. Or le chlorure de chaux laisse toujours un résidu blanc insol. d'hydrate de chaux en excès, d'après la réaction :

$$2Ca\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OCl\end{matrix} + aq. = \underset{\text{insol.}}{Ca(OH)^2} + \underset{\text{sol.}}{(ClO)^2Ca}.$$

Il faut se garder de séparer l'hydrate de chaux de la sol. limpide d'hypochlorite pour les essais : cet hydrate a en effet un pouvoir d'adsorption (3 *d*) considérable et retient de l'hypochlorite. On opère donc ainsi : on broie le poids voulu de matière dans un mortier avec un peu d'eau, on fait passer dans une fiole jaugée, lave le mortier à plusieurs reprises avec de l'eau pour tout faire passer dans la fiole, et remplit ensuite celle-ci avec de l'eau pure jusqu'au trait de jauge ; chaque fois qu'on veut prélever un vol. mesuré de la liq., on agite pour mettre le pr. en suspension dans le liq. On a en effet vérifié maintes fois que si on laisse la partie insol. pour ne prendre que du liq. clair, on a des résultats plus faibles, l'écart entre les teneurs du liq. clair de la surface et du liq. trouble du fond étant souvent très notable.

Le dosage ne se fait jamais par pesée ; on l'opère soit par *titrimétrie*, soit par *gazométrie*.

b. **Dosages par titrimétrie.** — *1° Méthode de Gay-Lussac.* — La méthode ancienne de Gay-Lussac n'est plus guère employée aujourd'hui, mais elle mérite d'être étudiée à cause du rôle considérable qu'elle a joué dans le développement des méthodes volumétriques dont elle est un des premiers types, avec le dosage de l'argent par le chlorure de sodium. Elle est basée sur le fait suivant : le chlore dégagé par l'action d'HCl sur le chlorure de chaux transforme l'a. arsénieux en a. arsénique, d'après l'équation ;

$$As^2O^3 + 4Cl + 2H^2O = As^2O^5 + 4HCl.$$

D'autre part, si à une sol. HCl d'a. arsénieux on ajoute un peu de sulfate d'indigo, celui-ci n'est pas décoloré par le chlore tant qu'il reste de l'a. arsénieux libre. Le sulfate d'indigo peut donc servir à marquer, par sa décoloration, le moment précis où tout l'As^2O^3 a été transformé en As^2O^5. On opère ainsi ;

On pèse 10 gr. du chlorure de chaux à essayer et on les dissout dans l'eau pour faire 1 litre, en opérant comme il vient d'être indiqué ci-dessus. On prend d'autre part un poids d'As^2O^3 tel qu'il faille exactement 1 litre de Cl pour le transformer en As^2O^5 d'après l'équation précédente, soit $4^{gr},493$ d'As^2O^3 pur en poudre qu'on dissout à chaud dans environ 100 cmc. d'HCl étendu de son vol. d'eau, et on en fait 1 litre : comme ces $4^{gr},493$ correspondent à 1 litre de Cl, chaque cmc. de la liq.

arsénieuse correspond à 1 cmc. de Cl (le chiffre de Gay-Lussac correspondant aux constantes physiques admises de son temps était 4gr,439).

On verse dans un verre 10 cmc. de la liq. arsénieuse avec une goutte d'indigo, et l'on ajoute la liq. chlorée avec une burette jusqu'à décoloration, l'a. chlorhydrique de la liq. arsénieuse produisant avec le chlorure de chaux le dégagement de Cl.

Soit n le nombre de cmc. versés ; ces n cmc. correspondant à 10 cmc. de Cl, 1 cmc. de la liq. correspond donc à $\frac{10}{n}$, et 1 litre à $\frac{10\,000}{n}$ cmc. de Cl. Par conséquent, comme le litre renferme 10 gr. de matière, 1 kil. dégagera $\frac{100 \times 10\,000}{n}$ cmc. soit $\frac{1\,000}{n}$ litres de Cl. Le degré chlorométrique en degrés français est donc égal à 1 000 divisé par le nombre de cmc. de liq. de chlorure de chaux nécessaire pour amener la décoloration de l'indigo dans 10 cmc. de la liq. arsénieuse.

Au lieu de faire la conversion des degrés français en anglais, on peut partir d'une liq. arsénieuse correspondant non plus à 1 litre de Cl, mais à 10 gr. de Cl par litre ; il faut, pour cela, prendre 13gr,963 d'As^2O^3 pur qu'on dissout de même et qu'on amène à 1 litre. On opère comme précédemment sur 10 cmc. de la liq. arsénieuse, et le titre anglais (chlore p. 100 en poids) est égal à $\frac{0^{gr},10}{n} \times 1\,000 \times 10 = \frac{1\,000}{n}$ gr. de Cl pour 100 gr. de chlorure de chaux.

La méthode de Gay-Lussac est assez expéditive, mais comporte deux causes d'erreur :

1° Le virage de l'indigo n'est pas net ;

2° Les chlorates (que contiennent souvent les chlorures décolorants en raison de leur mode de fabrication) dégagent du Cl sous l'influence de l'a. chlorhydrique de la liq. arsénieuse, et donnent un titre trop élevé pour les usages industriels où le chlorure de chaux s'emploie sans addition d'acide (c'est le CO^2 de l'air qui agit), ou avec des acides très dilués sans action sur les chlorates.

2° ***Méthode de Penot.*** — Le principe de cette méthode consiste, comme dans celle de Gay-Lussac, à oxyder l'a. arsénieux par le chlorure décolorant, mais l'opération est faite en liq. alcaline au lieu de l'être en liq. HCl, en sorte que les chlorates n'ajoutent pas leur action à celle des hypochlorites.

La liq. arsénieuse est préparée en dissolvant dans de l'eau chaude (3/4 de litre environ) additionnée de CO^3Na^2 pur, de l'As^2O^3 pur : 4gr,493 si l'on veut estimer en degrés français, 13gr,963 si l'on veut des degrés anglais. Dans le premier cas, on emploie 13 gr. de CO^3Na^2, dans le second 30 gr. La sol. amenée à 1 litre en ballon jaugé doit être conservée dans des flacons pleins et bien bouchés, car elle est très altérable à l'air ; on prend un nouveau flacon à chaque série d'essais.

L'essai se fait à la touche avec des papiers iodurés-amidonnés, obtenus en trempant du papier Berzélius dans une sol. de 3 gr. d'amidon, 1 gr. de KI et 1 gr. de CO^3Na^2 cristallisé dans 500 cmc. d'eau, qu'on a fait bouillir quelque temps. On peut aussi opérer à la touche sur une soucoupe de porcelaine en juxtaposant une goutte de cette liq. et une goutte de l'essai.

A l'inverse de la méthode de Gay-Lussac, l'opération se fait en versant la liq. arsénieuse dans un vol. déterminé de la sol. de chlorure de chaux préparée, comme dans la méthode de Gay-Lussac, à raison de 10 gr. par litre.

On met 20 cmc. de la sol. laiteuse de chlorure de chaux dans un vase cylindrique en verre, on y verse la liq. d'arsénite avec une burette graduée en agitant constamment avec une baguette de verre, et quand on croit approcher du terme, on porte avec une baguette en verre une goutte de la liq. sur le papier ioduré-amidonné, qui donne une tache bleue tant qu'il reste de l'hypochlorite en excès. Comme la teinte de la tache va en s'affaiblissant à mesure que l'on approche du terme exact, il faut verser la liq. arsénieuse avec de plus en plus de précautions et l'on s'arrête dès qu'une goutte de la sol. ne colore plus le papier ioduré.

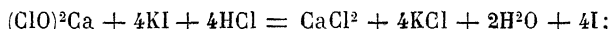
Soit N le nombre de cmc. de la liq. arsénieuse employés ; comme les 20 cmc. de l'hypochlorite prélevés contiennent $\frac{10}{50}$ gr. de matière, ce poids correspond à N cmc. de chlore (si l'on a employé une liq. arsénieuse à 4gr,493 d'As^2O^3 par litre). Donc 1 kil. du chlorure de chaux correspondra à :

$$N \times \frac{50}{10} \times 1\,000 \text{ cmc.} = 5 \text{ N litres.}$$

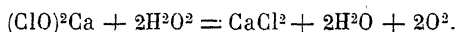
Si donc la burette est divisée en dixièmes de cmc., chaque division correspondra à 1/2 degré chlorométrique français, et il suffira de prendre la moitié du nombre de divisions de la burette employées, pour obtenir sans calculs le degré chlorométrique français.

Pour éviter de dépasser le terme de la réaction, le mieux est de faire deux essais consécutifs : le premier n'est qu'approximatif ; pour le second, on verse d'un seul coup un peu moins de la qté versée dans le premier, et l'on continue ensuite goutte à goutte en essayant à la touche entre chacune. Malgré la lenteur des titrages par touche, la méthode Penot est actuellement seule employée en France à cause de sa supériorité comme exactitude sur la méthode Gay-Lussac.

Nota. — La méthode iodométrique de Bunsen employée en Allemagne est basée sur la réaction :

$$(ClO)^2Ca + 4KI + 4HCl = CaCl^2 + 4KCl + 2H^2O + 4I;$$

elle est très rapide, mais présente le même inconvénient que celle de Gay-Lussac si le chlorure de chaux contient des chlorates.

c. **Dosage par gazométrie.** — ***Méthode de Lunge.*** — Cette méthode est basée sur la décomposition en liq. alcaline des hypochlorites par l'eau oxygénée qui se décompose en même temps, de sorte qu'il se dégage un vol. d'oxygène double de celui contenu dans l'hypochlorite, c'est-à-dire égal au vol. de chlore actif que dégagerait l'hypochlorite :

$$(ClO)^2Ca + 2H^2O^2 = CaCl^2 + 2H^2O + 2O^2.$$

Il suffit donc de mesurer le gaz dégagé pour connaître le vol. de Cl disponible du chlorure décolorant ; il est inutile de titrer H^2O^2, qui doit seulement être en excès.

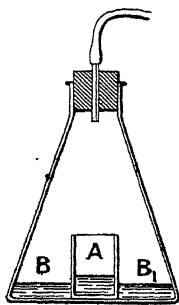



Fig. 55.

La réaction s'effectue dans un flacon de Lunge (fig. 55). On pèse 10 gr. de chlorure de chaux que l'on dissout dans 1 litre, et dont on prélève suivant sa richesse 30 à 50 cmc. qu'on place dans l'espace annulaire BB' du flacon, puis on verse dans le vase cylindrique A de l'eau oxygénée étendue (à 3 vol. d'O au maximum), additionnée de soude jusqu'à légère réaction alcaline, sans filtrer le pr. de

SiO^2 et Al^2O^3 qu'on obtient fréquemment. On relie alors l'app. au volumètre de Lunge (37 *b*) mélange les liq. en inclinant le flacon, et mesure le vol. d'O dégagé. Les résultats de cette méthode concordent bien avec ceux de la méthode Penot, à condition de faire, dans la transformation de l'O en Cl, la correction due à ce que le chlore ne suit pas exactement la loi de Mariotte ($2O^2 = 44^l,78$, tandis que $2Cl^2$ occupent $44^l,06$).

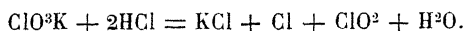
61. Chlorates : ClO^3M'.

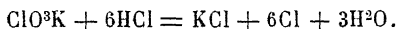
a. **Propriétés analytiques des chlorates.** — Les chlorates sont tous sol. dans l'eau ; c'est celui de K qui l'est le moins ; ils sont neutres aux réactifs colorés.

Ils se décomposent sous l'action de la chaleur : les alcalins et alcalino-terreux en oxygène et chlorure, en passant par l'intermédiaire du perchlorate ; les autres en oxygène, chlore et oxyde métallique. Ce sont des oxydants très énergiques, plus encore que les nitrates, fusant sur les charbons ardents. ClO^3K est fréquemment employé en analyse comme réactif oxydant.

***NO^3Ag* ou *$BaCl^2$*.** — Pas de pr. ; il y a quelquefois un louche avec NO^3Ag tenant à la présence de traces de chlorure.

***HCl*.** — Concentré et chaud, dégage $Cl + ClO^2$, avec explosion si la liq. est concentrée :

$$ClO^3K + 2HCl = KCl + Cl + ClO^2 + H^2O.$$

A froid et dilué, HCl donne seulement du chlore :

$$ClO^3K + 6HCl = KCl + 6Cl + 3H^2O.$$

Le mélange $ClO^3K + HCl$ est souvent employé comme chlorurant.

***SO^4H^2*.** — Concentré, dégage ClO^2 avec explosion des chlorates solides ; dans une sol. concentrée, donne une coloration jaune avec l'odeur spéciale de ClO^2 ; en sol. étendue, il y a production d'a. chlorique ClO^3H incolore restant en solution.

***SO^2*.** — Réduit les chlorates en chlorures faciles à reconnaître par NO^3Ag.

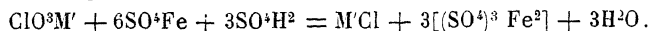
Les chlorates alcalins et alcalino-terreux, calcinés, puis repris par l'eau, donnent AgCl avec NO^3Ag.

b. **Dosage des chlorates.** — Se fait suivant les cas, par pesée, par titrimétrie, ou colorimétriquement.

1° Par pesée. — On réduit le chlorate à l'état de chlorure par SO^4Fe, puis ajoute de la soude jusqu'à léger pr., fait bouillir 1/4 d'h., acidule la liq. refroidie avec NO^3H et dose le chlorure par NO^3Ag.

On peut aussi calciner le chlorate mélangé de CO^3Na^2, reprendre par l'eau, puis doser à l'état d'AgCl le chlorure formé.

2° *Par titrimétrie.* — On réduit le chlorate par un excès connu de sulfate ferreux ou de sel de Mohr titré, avec addition d'un peu d'a. sulfurique ; on chauffe vers 100° et il se produit :

$$ClO^3M' + 6SO^4Fe + 3SO^4H^2 = M'Cl + 3[(SO^4)^3 Fe^2] + 3H^2O.$$

Dès que la transformation est achevée, on verse aussitôt du permanganate titré jusqu'à coloration rose : on détermine ainsi la qté de sel ferreux consommée par le chlorate et on en déduit le poids de celui-ci d'après l'équation précédente.

3° *Par colorimétrie.* — Pour de très petites qtés de chlorate contenues parfois dans le salpêtre, on fait une appréciation colorimétrique par SO^4H^2 concentré qui colore en jaune le sel sec. On opère par comparaison avec des salpêtres types à $^1/_{1\,000}$, $^1/_{10\,000}$, etc., de chlorate, en plaçant des poids égaux dans des verres de montre posés sur un papier blanc, puis versant une goutte d'acide sur le salpêtre.

62. Iodates : IO^3M'.

a. **Propriétés analytiques des iodates.** — Les iodates sont généralement peu sol. ; seuls les iodates alcalins et ceux de Ca et Mg sont assez sol. La chaleur les décompose en iodure et oxygène ; les propriétés sont analogues à celles des chlorates, avec cette particularité que l'a. iodique est beaucoup plus stable que l'a. chlorique.

***NO^3H* ou *SO^4H^2*.** — Rien.

HCl. — Dégagement à chaud de Cl et ICl.

***$BaCl^2$*.** — Pr. blanc, sol. dans NO^3H.

***NO^3Ag*.** — Pr. blanc cristallin, sol. dans NH^3, très peu sol. dans NO^3H.

***H^2S*.** — En liq. acidulée par SO^4H^2, il y a réduction et formation de S et I libres ; un excès d'H^2S décolore en formant IH.

***SO^2*.** — Réduction à l'état d'iodure sans S libre.

b. **Dosage des iodates.** — On peut les doser pondéralement après transformation en iodures par SO^2.

On peut aussi opérer par titrimétrie en se basant sur la réaction (Rammelsberg) :

$$IO^3K + 5KI + 6SO^4H^2 = 6I + 3H^2O + 6SO^4KH.$$

A la sol., ne contenant pas plus de 0gr,05 d'iodate, on ajoute 1 gr. de KI pur, exempt d'iodate (52 *a*), puis 50 cmc. d'a. sulfurique étendu pur (sans produits nitreux) en fiole bouchée à l'émeri ; la réaction est terminée en 1/4 d'heure. On étend d'eau jusqu'à 1/2 litre, ajoute de l'empois d'amidon et titre à l'hypo. l'iode libre, dont 1/6 revient à l'iodate.

63. Perchlorates : ClO^4M'.

a. **Propriétés analytiques des perchlorates.** — Ce sont des sels généralement incolores, neutres aux réactifs colorés; très sol. dans l'eau, souvent même déliquescents; seul ClO^4K est peu sol. dans l'eau froide (65 p. d'eau à 15°, plus dans l'eau bouillante). Ils sont sol. dans l'alcool, sauf ClO^4K qui y est presque complètement insol. L'a. perchlorique peut être employé pour reconnaître qualit. et même doser la potasse (pr. blanc de perchlorate).

Plus stables à la chaleur que les chlorates, ils ne donnent qu'au R. S. la même décomposition que ceux-ci; ils fusent sur les charbons ardents.

***SO^4H^2*.** — Concentré ne colore pas les perchlorates (différence avec les chlorates).

***HCl, SO^2, H^2S, SO^4Fe*.** — Rien (différence avec les chlorates).

***NO^3Ag, $BaCl^2$*.** — Pas de pr.

Les seuls caractères positifs sont : 1° le pr. blanc avec les sels de K ; 2° calcinés au rouge et repris par l'eau, les perchlorates donnent les caractères d'un chlorure (si Cl ne s'est pas dégagé bien entendu).

b. **Dosage des perchlorates.** — Le seul cas à considérer est un mélange de chlorure, chlorate et perchlorate provenant de la calcination d'un chlorate ; on peut opérer ainsi (A. Carnot) avec trois prises distinctes :

1° On précipite le chlorure par NO^3Ag en liq. azotique ;
2° On dose le chlorate par SO^4Fe (61 *b* 2°) ;
3° L'a. perchlorique est dosé comme suit : la matière solide est mélangée avec 5 p. de sable quartzeux et calcinée au rouge dans un creuset de platine, après avoir recouvert le mélange de 2 cm. de sable, pour empêcher l'entraînement de KCl ; le mélange de sable évite l'attaque du creuset. On chauffe 1/2 h. au R. V. le fond du creuset seulement sur un bec Bunsen ; on reprend par l'eau et filtre pour séparer le sable. Tout est transformé en chlorure seulement ; on dose Cl dans la sol. par pesée ou titrimétrie, et calcule le perchlorate par différence.

64. Séparation des sels haloïdes et des composés oxygénés des halogènes.

a. **Mélange de chlorures et hypochlorites.** — C'est le cas des chlorures décolorants sans chlorates. On fait d'abord un essai chlorométrique qui donne le chlore de l'hypochlorite seul (égal à la moitié du Cl disponible de celui-ci) ; puis sur une autre portion de la liq. on transforme Cl^2O en chlorure par addition de SO^2 ou de H^2O^2 et l'on dose le Cl total, d'où, par différence, on déduit le Cl des chlorures de la liq. initiale.

b. **Mélange de chlorures, hypochlorites et chlorates.** — On a souvent dans l'industrie à examiner de semblables mélanges (action de Cl sur des lessives alcalines, ou décomposition électrolytique de chlorures alcalins) ; l'analyse peut se faire par trois opérations successives sur une seule et même prise d'essai (A. Carnot) :

1° On détermine d'abord l'hypochlorite par la méthode de Penot (60 *b* 2°) ;

2° La liq. alcaline qui ne contient plus que chlorure et chlorate est acidifiée par l'a. sulfurique, et l'on y dose le chlorate par titrimétrie (61 *b*) ;

3° La liq. acide (contenant les réactifs ajoutés dans les deux opérations précédentes mais qui ne gênent pas en liq. acide) renferme tout le chlore initial à l'état de chlorure ; on le dose par NO^3Ag et le sulfocyanure d'Am (55 *b* 2°) après avoir fait disparaître la teinte rose du caméléon par un peu d'SO^4Fe. On n'a pas besoin dans le titrage en retour du nitrate d'Ag en excès, d'ajouter de sel ferrique puisqu'il y en a déjà de formé par réduction des chlorates au moyen du sel ferreux.

Ayant Cl total, on retranche celui qui correspond à l'hypochlorite et au chlorate, et l'on a ainsi celui du chlorure.

S'il y avait du chlore libre, il serait dosé avec celui de l'hypochlorite. Pour le déterminer, il n'y a qu'à opérer sur une autre prise d'essai qu'on distille en recueillant le gaz dans KI. La liq. restante ne peut servir aux autres dosages parce que les hypochlorites sont transformés partiellement en chlorates. On déduit le chlore libre ainsi dosé de celui obtenu dans l'essai chlorométrique pour avoir le Cl de l'hypochlorite.

c. **Mélange d'iodures et iodates.** — Le seul cas à considérer est celui du dosage des iodates et iodures dans les iodures et iodates commerciaux.

1° S'il y a peu d'iodate et beaucoup d'iodure, on dose l'iodate par titrimétrie (62) sur une prise d'essai, puis l'iode total sur une autre après réduction de l'iodate en iodure par SO^2 : on a l'iode de l'iodure par différence,

2° S'il y a peu d'iodure et beaucoup d'iodate, on dose l'iode de l'iodure par la méthode de Duflos (57) sur une prise d'essai (l'iodate est sans action sur le sulfate ferrique) ; sur une autre, on dose l'iode total après réduction par SO^2, et retranche l'I de l'iodure pour avoir celui de l'iodate.

d. **Mélange de chlorures, iodures et iodates.** — C'est le cas des nitrates du Pérou. Il n'existe pas de bonnes méthodes de séparation, mais cela a peu d'importance car il y a seulement intérêt dans l'industrie à déterminer l'iode total, ce que l'on peut faire aisément en réduisant l'iodate par SO^2 et l'on retombe sur un cas déjà vu (58).

Si l'on veut doser chacun des ions Cl, I et IO^3, on rend la liq. ammoniacale, et verse NO^3Ag qui précipite I de l'iodure seulement. On calcule le poids d'I d'après celui d'AgI en tenant compte de la solubilité d'AgI dans NH^3 (AgI est sol. dans 2.500 p. de liq. amm.). On acidifie ensuite par NO^3H et chauffe pour précipiter AgCl seul ; enfin on réduit par SO^2 qui transforme l'iodate en iodure, lequel précipite par NO^3Ag déjà en excès : d'après le nouveau poids d'AgI, on calcule IO^3.

FLUOR

$F = 19,0$

Etat naturel. — Le fluor ne se rencontre pas à l'état libre à cause de ses affinités énergiques; il existe surtout à l'état de *fluorine* ou *spath fluor :* CaF^2, et de *cryolithe :* $6NaF, Al^2F^6$ (Groenland) ; les autres composés définis sont rares. On le trouve en certaine qté dans les apatites, les phosphorites, dans les ossements fossiles et même modernes enfouis dans le sol, dans quelques eaux minérales et, à l'état de traces, dans l'eau de mer. Les seuls composés dans lesquels on puisse avoir à le rechercher ou à le doser sont l'acide fluorhydrique et les fluorures naturels ou artificiels.

65. Acide fluorhydrique : $HF = 20,01$.

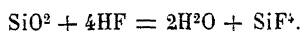
HF anhydre bout à 19°,5 et répand à l'air d'épaisses fumées blanches ; il est d'un maniement dangereux et n'est jamais employé comme réactif.

L'acide commercial ordinaire est une sol. aqueuse d'HF obtenue en recevant dans l'eau HF anhydre produit par action de SO^4H^2 concentré sur la fluorine ; on obtient ainsi de l'acide à 70 p. 100 d'HF, contenant de l'acide anhydre et dangereux à manier : il produit sur la peau des brûlures profondes et douloureuses, d'une guérison très lente. On le ramène par addition d'eau à 50 p. 100 ($d = 1,157$ à 20° d'après Winteler) : la sol. ne renferme plus alors sensiblement d'acide anhydre, et peut être maniée avec moins de danger.

L'acide ordinaire est très impur (a. fluosilicique provenant des gangues silicatées de la fluorine, a. sulfurique, HCl produit par les chlorures accompagnant la fluorine, sels ferriques et traces d'a. phosphorique provenant des récipients de gutta-percha). L'acide purifié contient toujours des traces de fer et de P^2O^5 provenant des récipients. Il suffit pour son emploi en analyse qu'il ne donne pas de résidu (ou un résidu insignifiant dont on peut tenir compte au besoin) dans son évaporation à sec en capsule de platine avec quelques gouttes d'SO^4H^2.

L'acide à 50 p. 100 plus ou moins étendu attaque tous les métaux (sauf Hg, Ag, Au et Pt) et tous les silicates ; c'est pourquoi on le conserve dans des flacons de gutta-percha : toute solution contenant HF (ou des fluorures solubles qui sont toujours plus ou moins hydrolysés) doit être conservée dans des récipients en argent, platine ou gutta-percha, ou dans des vases en verre entièrement recouverts d'une couche de paraffine ; de même pour les entonnoirs où on la filtre.

Sa propriété caractéristique est de transformer le silicium de la silice et des silicates en SiF^4 gazeux, d'après la réaction :

$$SiO^2 + 4HF = 2H^2O + SiF^4.$$

Au contact de l'eau, SiF^4 donne SiO^2 aq. et de l'a. hydro-fluosilicique :

$$3SiF^4 + 2H^2O = SiO^2 + 2\,(SiF^4, 2HF).$$

Cette propriété est constamment utilisée en analyse pour l'attaque des silicates par HF aq. (se méfier des projections, la réaction dégageant beaucoup de chaleur) et pour la reconnaissance qualit. des silicates ou des fluorures.

Dosage d'HF dans l'a. fluorhydrique aqueux. — Si HF est seul comme acide en sol., on le dose volumétriquement par NaOH en sol. titrée avec le tournesol ou la phtaléine comme indicateur, en opérant dans un vase en argent ou en platine. On peut aussi le doser en poids, par la méthode à la litharge (*44 b*) ; si l'on appelle x la qté d'HF, et A l'augmentation de poids de PbO, on a évidemment :

$$x = A \times \frac{2HF}{F^2 - O} = A \times 1{,}819.$$

66. Fluorures métalliques : M'F et M'F, HF.

a. **Propriétés analytiques.** — Secs, les fluorures métalliques sont indécomposables par la chaleur ; beaucoup sont fusibles (CaF^2 p. e.), plusieurs volatils (KF, etc.).

Les fluorures sont les uns sol. dans l'eau (fluorures alcalins, d'Ag, des métaux à fonction acide Sb, Sn, Bi, Mo, et les sesquifluorures de Fe, Al et Cr), les autres insol. ou peu sol. (fluorures de Li, Ba, Sr, Ca, Pb et des métaux de la série magnésienne). Sont seuls insol. dans un excès d'HF les fluorures de Pb et Mg. Les fluorures en sol. aq. sont notablement hydrolysés et attaquent tous alors le verre plus ou moins vite.

Les fluorures sol. sont attaqués par les acides même faibles (l'a. acétique attaque KF). Les fluorures insol. obtenus par précipitation sont facilement dissous par HCl et NO^3H, et si l'on chauffe une sol. HCl, l'HF se dégage partiellement ; NO^3H étendu ne dégage pas HF en chauffant doucement. Les fluorures naturels insol. ne sont décomposés que par SO^4H^2 concentré et chaud.

Les carbonates alcalins par V. H. donnent une réaction incomplète sur les fluorures. Par V. S. l'attaque est encore incomplète au rouge, sauf en présence de silice dont l'action n'est pas expliquée : en reprenant par l'eau le résultat de la fusion du CaF^2 p. e. avec CO^3Na^2 et sable quartzeux, tout F passe en sol.

SO^4H^2. — L'acide concentré dégage par la chaleur HF, gaz fumant à l'air et corrodant le verre. Le caractère est très sensible en opérant ainsi : on recouvre une plaque en verre de vernis de graveur peu fusible, sur lequel on trace des traits avec une pointe fine. La matière réduite en poudre est mise dans une capsule de platine avec SO^4H^2 concentré de façon à faire une bouillie claire, et l'on recouvre la capsule avec la plaque de verre, le vernis en dessous. On chauffe doucement et HF dégagé dépolit le verre aux endroits mis à nu ; au bout d'1 h. on retire la plaque, fait fondre le vernis, nettoie à l'essence, et examine si les traits sont visibles. S'il y avait beaucoup de silice ou de silicates, on n'aurait pas d'HF mais du SiF^4 qui n'attaquerait pas le verre.

Fig. 56.

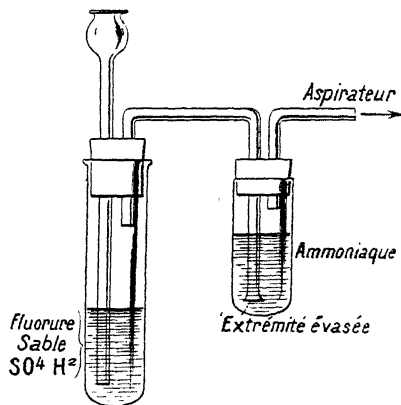
SO^4H^2* et *SiO^2. — A chaud, dégagement de SiF^4, gaz fumant fortement à l'air et rougissant le tournesol humide : en le recueillant dans NH^3 dilué, SiF^4 donne de la silice gélatineuse avec AmF ; on filtre et dans la liq. on caractérise celui-ci par $CaCl^2$ qui donne CaF^2 (pr. blanc). On peut employer pour cette réaction le petit app. ci-dessus (fig. 56) ; l'extrémité du tube abducteur doit être évasée pour éviter les obstructions par SiO^2. Comme silice, on emploie du sable quartzeux ou du verre pilé.

S'il y avait des borates avec le fluorure, on aurait un dégagement de BF^3 gazeux qui se décompose par l'eau sans pr. visible ; aussi la recherche du fluor en présence du bore (fluo-borates dans les émaux) est-elle très difficile.

$CaCl^2$. — Pr. gélatineux blanc, transparent, difficile à voir, de CaF^2 insol. dans l'eau, surtout alcoolisée ; presque insol. dans l'a. acétique, sol. dans HCl : CaF^2 forme facilement des sol. colloïdales.

$BaCl^2$. — Comme $CaCl^2$.

NO^3Ag. — Rien, AgF étant très sol.

Chalumeau. — Mélangés avec du bisulfate de K et placés au bas d'un tube incliné ouvert aux deux bouts, les fluorures chauffés avec le dard du chalumeau donnent HF qui dépolit le verre et jaunit le papier rouge de Fernambouc humide.

DOSAGE DU FLUOR

Le dosage du fluor se fait le plus souvent en poids, soit en précipitant F à l'état de CaF^2 par un sel de Ca en liq. alcaline, soit en le dégageant sous forme de SiF^4 gazeux qu'on recueille dans une sol. de KF pour produire le composé très peu sol. $SiF^4,2KF$. On peut aussi, au lieu de transformer SiF^4 en un pr. insol., mesurer son volume et apprécier ainsi la qté de fluor.

67. Dosage pondéral du fluor.

a. **Précipitation à l'état de CaF^2.** — Le fluorure de Ca précipité par V. H. est gélatineux et difficile à laver; il est plus dense en présence de NH^3 et en chauffant légèrement. La présence de sels minéraux favorise sa précipitation, mais un grand excès de sels amm. le dissout en partie. Il n'est pas complètement insol. dans l'eau, un peu sol. dans HCl étendu et un peu plus dans HCl concentré. Il est fusible au R. V. sans altération. Chauffé seulement au R. S. il devient dense et insol. dans l'a. acétique étendu, ce qui permet de le séparer de CO^3Ca et est utilisé pour ce dosage:

100 p. CaF^2 correspondent à 48,67 p. de fluor.

Le dosage à l'état de CaF^2 s'effectue de la façon suivante :

La sol. de fluorure (fluorure alcalin provenant généralement d'une attaque par V. S. aux carbonates alcalins) est rendue au besoin légèrement acide puis traitée par CO^3Na^2 en léger excès, en vase de platine, versée alors dans une fiole en verre, portée à l'ébullition et additionnée de $CaCl^2$ tant qu'il se forme un pr. lequel se rassemble bien ; on laisse déposer le pr. formé de $CaF^2 + CO^3Ca$, lave à l'eau bouillante plusieurs fois par décantation, puis sur filtre ; sèche, calcine au R. S., écrase la matière calcinée dans une capsule de platine, la traite par l'a. acétique étendu qui dissout seulement CO^3Ca, évapore à sec jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur d'a. acétique, lave d'abord par décantation, puis sur filtre, à l'eau chaude qui enlève l'acétate de Ca, et recalcine au rouge : on a ainsi CaF^2 pur.

On doit vérifier sa pureté en le transformant dans la même capsule de platine tarée en SO^4Ca par SO^4H^2, et recalcinant : $\frac{CaF^2}{CaSO^4} = \frac{78,07}{136,14}$, donc 1 p. de CaF^2 doit donner 1,744 de SO^4Ca.

Bien entendu, la sol. ne doit pas contenir d'acides autres que HF susceptibles de précipiter les sels de Ca, en dehors de CO^2 du carbonate alcalin, ajouté en aussi faible excès que possible pour réduire au minimum le CO^3Ca à éliminer.

b. **Dosage à l'état de SiF^4, 2KF** (méthode de Frésénius, modifiée par A. Carnot). — Tous les fluorures naturels ou artificiels secs traités par SO^4H^2 concentré à chaud en présence de silice donnent un dégagement gazeux de SiF^4. Si on le reçoit dans l'eau, il se produit la réaction déjà vue (65) et l'augmentation de poids de tubes tarés con-

tenant de l'eau correspond au SiF^4 absorbé (Frésénius); mais cette méthode est délicate, et il est préférable (A. Carnot) de recevoir SiF^4 dans une sol. concentrée de KF qui donne exclusivement un pr. de SiF^4, 2KF. Ce pr. est peu sol. dans l'eau froide, assez sol. dans l'eau chaude, mais très peu sol. dans de l'eau froide additionnée de son vol. d'alcool à 90°; desséché à 100°, il correspond à la formule SiF^4, 2KF :

100 p. de SiF^4, 2KF correspondent à 34,47 p. de fluor dégagé par le fluorure sous forme de SiF^4.

L'opération s'effectue de la manière suivante :

La matière à analyser (0gr,2 à 5 ou 6 gr. suivant la teneur en F), grillée au besoin au préalable (69 *c*), est bien mélangée avec 2 à 3 gr. de silice pure (mélange de 5 p. de quartz finement pulvérisé et de 1 p. de SiO^2 précipitée pure), et placée dans le ballon A de 150 cmc. de l'appareil ci-dessous préalablement monté (fig. 57).

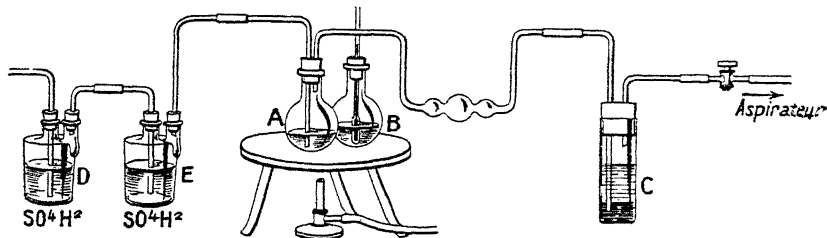



Fig. 57.

On y verse 40 cmc. de SO^4H^2 concentré pur et ferme aussitôt le bouchon à deux tubulures. Au moyen d'un aspirateur, on règle le passage bulle à bulle d'un courant d'air desséché par deux fioles D et E à SO^4H^2, destiné à entraîner tout SiF^4 dans l'éprouvette C contenant la sol. de KF; puis on chauffe lentement le ballon A de façon à régler la temp. à 160°. Pour cela un ballon B identique à A et contenant un thermomètre, est placé à côté de celui-ci sur la même plaque de tôle, chauffée en dessous par un bec Bunsen; on peut ainsi suivre aisément et régler la température.

A la suite de A est un tube à boule dans lequel se condensent les gouttelettes d'SO^4H^2 entraîné; puis vient l'éprouvette à KF. La sol. de KF doit être neutre et assez concentrée; si elle était diluée, il se produirait SiO^2. On la prépare en dissolvant 20 gr. de fluorure dans une capsule de platine avec 80 gr. d'eau; on ajoute quelques gouttes de KOH pure, jusqu'à neutralité exacte au tournesol, puis quelques gouttes d'alcool concentré jusqu'à apparition d'un léger trouble : on a ainsi une sol. où le fluosilicate est moins sol.; on laisse reposer et l'on filtre sur entonnoir en gutta-percha ou en verre passé à la paraffine ou à la gomme laque. On s'assure que cette sol. ne contient pas de fluosilicate en étendant 1 p. de la sol. avec 4 p. d'eau puis 5 p. d'alcool à 90°; il ne doit se former aucun pr.

L'éprouvette C a été vernie intérieurement à la gomme laque. On y a placé d'abord 10 cmc. de mercure, de façon à recouvrir l'extrémité du tube abducteur qui doit être effilée puis évasée à la sortie pour avoir des bulles de gaz fines; puis 20 cmc. de la sol. de KF.

Quand il ne se dégage plus de SiF^4, on continue encore à chauffer 1/2 h. en accélérant le courant d'air; puis on décante la sol. avec le pr. dans une fiole conique paraffinée et on lave la surface du mercure avec aussi peu d'eau que possible de façon à avoir en tout moins de 100 cmc. de liq. On y ajoute son vol. d'alcool à 90°

et laisse reposer 2 à 3 h. : on décante, remplace par de l'eau légèrement alcoolisée, puis reçoit sur filtre taré, dans un entonnoir paraffiné, en lavant à la trompe avec de l'eau alcoolisée jusqu'à ce que le filtrat ne donne plus de louche par $CaCl^2$. On sèche à 100° le filtre placé dans une capsule de platine, refroidit dans l'exsiccateur et pèse le $2KF, SiF^4$ obtenu.

Cette méthode est applicable même s'il y a des sulfates, phosphates et silicates avec le fluorure. S'il y a des chlorures (cas des apatites) il faut arrêter l'HCl produit par un tube à ponce imbibée de SO^4Cu anhydre, placé à la suite du tube à boules (on prépare cette ponce en chauffant à 250° environ de la ponce imbibée d'une sol. concentrée et bouillante de SO^4Cu).

68. Dosage gazométrique du fluor.

Dans un petit ballon en relation avec une burette graduée pleine de mercure et en connexion avec un tube de niveau (volumètre de Lunge p. e.) on attaque le fluorure mélangé de 20 fois son poids de quartz pur en poudre fine par SO^4H^2 concentré, à la temp. d'ébullition de celui-ci. Le vol. de SiF^4 dégagé permet de déduire le poids de F contenu dans la prise d'essai, sachant que 1 cmc. de SiF^4 à 0° et 760 mm. correspond à 3.364 mgr. de fluor (en prenant $d = 3,57$ pour SiF^4).

Comme SiF^4 est un peu sol. dans SO^4H^2, le mieux est d'opérer par comparaison avec de la fluorine pure.

69. Dosage du fluor dans les minéraux fluorifères.

Les différents cas pouvant se présenter en pratique, y compris les émaux fluorés, se ramènent aux trois types suivants : la fluorine, les minéraux complexes fluorés sans phosphate, et les phosphates fluorifères.

a. **Fluorine.** — L'analyse complète de la fluorine CaF^2 sera donnée au calcium (173 *b*). Dans l'industrie, on se contente généralement de doser le fluor seul par la méthode gazométrique (68); on l'obtiendrait plus exactement par la méthode pondérale au $SiF^4, 2KF$ (67 *b*), en opérant sur $0^{gr},2$ environ.

b. **Minéraux complexes fluorés sans phosphate** (méthode de Berzélius). — A cette catégorie appartiennent les silicates fluorés ; topaze, euclase, apophyllite, tourmaline, etc. Le fluor peut être dosé par la méthode au $SiF^4, 2KF$; mais, comme ces minéraux ne contiennent pas d'acides, tels que l'a. phosphorique, susceptibles de gêner dans la

méthode pondérale au CaF^2, on peut employer cette dernière méthode en suivant la marche indiquée par Berzélius et H. Rose, applicable à tous les fluo-boro-silicates d'Al^2O^3, CaO, MgO, Fe^2O^3, etc. sans phosphates ni arséniates ; on opère comme il suit :

2 gr. de minerai porphyrisé sont fondus au R. V. en creuset de platine avec 12 gr. de $CO^3(K, Na)$ mélangés intimement, le cas échéant, avec 4 gr. de quartz en poudre fine, s'il n'y a pas une qté suffisante de silicates pour que la décomposition des fluorures par les carbonates alcalins soit complète. On maintient au R. V. 1/2 h. au moins en remuant souvent avec une spatule, reprend la masse refroidie par l'eau bouillante, filtre et lave à l'eau le résidu insol. qui comprend les carbonates de Ca, Mg, le Fe^2O^3, etc. : on a en sol. tout le fluor à l'état de fluorure alcalin avec les silicate, borate et aluminate alcalin et $CO^3(K,Na)$ en excès.

On sature le liq. en vase de platine à froid par NO^3H jusqu'à réaction légèrement acide au tournesol et laisse reposer plusieurs heures : CO^2 se dégage et il se précipite presque tout SiO^2 et Al^2O^3. On verse alors CO^3Am^2 en excès, et fait bouillir longtemps en remplaçant de temps en temps le CO^3Am^2 vaporisé de façon à achever la pr. de Al^2O^3 et SiO^2. On filtre le liq. refroidi dans un entonnoir paraffiné, en recevant le filtrat dans un vase en platine, lave le résidu, et dans le filtrat porté à l'ébullition on verse du nitrate ou du chlorure de Ca qui précipite F à l'état de CaF^2, avec un peu de CO^3Ca ; l'a. borique, s'il y en a, reste en sol. à l'état de borate d'amm. Après 10 min. d'ébullition on laisse reposer le pr. que l'on traite comme on l'a déjà vu (67 *a*) pour éliminer CO^3Ca et obtenir CaF^2 pur.

Cette méthode ne serait évidemment pas applicable si les minéraux contenaient des phosphates (ou arséniates) qui donneraient $(PO^4)^2Ca^3$ devenant insol. dans l'a. acétique après calcination au R. S. Elle ne convient pas non plus au dosage de très petites qtés de fluor, par suite de plusieurs causes d'erreur difficiles à éviter complètement (pr. incomplet de SiO^2 par CO^3Am^2, élimination insuffisante de CO^3Ca) : dans ce cas, la méthode au $SiF^4,2KF$ est préférable.

c. **Phosphates fluorifères.** — C'est le cas de l'apatite $3[P^2O^5, 3CaO] + Ca(F,Cl)$, des phosphorites et des ossements fossiles, qui contiennent d'autant plus de fluor qu'ils sont plus anciens et se rapprochent ainsi de plus en plus de l'apatite [A. Carnot, *Ann. Min.*, (9), 3, 155 ; 1893]. Le dosage du fluor doit être fait par la méthode au SiF^4, 2KF (67 *b*) sur 2 gr. pour les phosphates minéraux qui renferment 2 à 3 p. 100 de F et sur 5 à 6 gr. pour les os modernes qui ne renferment guère plus de 0,2 p. 100. La matière organique (phosphates de chaux et ossements) doit être détruite par un grillage préalable. Pour les apatites, il faut adapter le tube à ponce de SO^4Cu pour arrêter HCl.

GROUPE DU CYANOGÈNE

Cyanogène : $(CN)^2$ ou $Cy^2 = 52,02$.

Etat naturel. — Il n'existe aucun composé du cyanogène dans les produits minéraux naturels ; on rencontre des combinaisons cyanurées seulement dans certains végétaux (amygdaline p. e.). La distillation des matières organiques azotées à haute temp. donne des composés cyanurés, qui existent notamment dans les produits de

la distillation de la houille, et ces produits cyanurés se retrouvent dans les app. d'épuration du gaz d'éclairage.

70. Produits d'art minéraux cyanurés.

Dans les produits d'art minéraux, on n'a à considérer que les composés cyanurés suivants :

Cyanures métalliques ordinaires	CyM'.
Sulfocyanures — —	$CySM'$.
Ferrocyanures — —	$FeCy^6M^{IV}$
auxquels se rattache le bleu de Prusse	$[FeCy^6]^3Fe^4$
Ferricyanures métalliques.	$[FeCy^6]^2M^{VI}$.

a. **Emplois et propriétés analytiques.** — Ces corps sont très employés en analyse minérale comme réactifs. Le cyanure de K est employé comme réducteur par V. S. à cause de son avidité pour l'oxygène qui lui permet de transformer en métaux beaucoup d'oxydes métalliques (CuO, SnO^2, etc.). En sol. il sert à dissoudre beaucoup de pr. métalliques insol. en formant soit des sels doubles sol., soit le plus souvent des complexes où les propriétés analytiques ordinaires du métal sont dissimulées (Fe dans les ferro- et ferricyanures, Co,Cu, etc.). Le cyanure de K du commerce se présente sous forme de plaques blanches fondues, analogues à la potasse et contenant de nombreuses impuretés (cyanate, carbonate, etc.) ; déliquescent et très sol. dans l'eau, KCy s'altère rapidement en solution (formation de HCy, sels amm., formiates, carbonates, etc.) : ces impuretés ne gênent pas en général pour les emplois analytiques.

Les sulfocyanures sont employés comme réactifs des sels ferriques avec lesquels ils donnent une coloration rouge intense, et pour certains dosages pondéraux (Cu) ou volumétriques (Ag, Cl, etc.). On se sert surtout des sulfocyanures alcalins (K ou Am) déliquescents et très sol. dans l'eau, dont les sol. sont inaltérables à l'air.

Les ferro- et ferricyanures métalliques sont généralement insol. (sauf les alcalins et les alcalino-terreux) et très colorés : aussi ceux de potassium, qui sont inaltérables à l'air et très sol. dans l'eau, servent-ils constamment à caractériser les métaux par les précipités de couleurs variées qu'ils y donnent. On n'emploie en général ces pr. que dans les recherches qualit. et non dans les dosages quant. parce qu'ils sont gélatineux, impossibles à laver complètement, et donnent facilement des sol. colloïdales. On s'en sert pour quelques dosages volu-

métriques. Les principaux pr. que donnent les ferro- et ferricyanure de K sont : le bleu de Prusse Fe^7Cy^{18}, Aq que donne le ferrocyanure de K ou prussiate jaune $FeCy^6K^4$, $3H^2O$ dans les sels ferriques, et le bleu de Turnbull $[FeCy^6]^2$ Fe^3 que produit le ferricyanure ou prussiate rouge $(FeCy^6)^2$ K^6 dans les sels ferreux.

SO^4H^2 concentré dégage à chaud CO des prussiates, avec un peu de N,SO^2 et CO^2 et formation de sulfates (N est transformé en amm.).

Les sulfo-, ferro- et ferricyanures alcalins se trouvent très purs dans le commerce.

b. **Recherche qualitative des produits cyanurés.** — Les cyanures solubles donnent tous, sauf $HgCy^2$, avec le nitrate d'argent, un pr. blanc de AgCy insol. dans l'a. azotique étendu, sol. dans un excès de KCy, d'hypo. au d'amm. ; ce pr. ne noircit pas à la lumière (différence avec AgCl).

Additionnés d'un sel ferroso-ferrique et d'HCl, ils donnent un pr. de bleu de Prusse insol. dans HCl, transformé par KOH en sol., en hydrate ferrique couleur rouille insol. et ferrocyanure de K sol.

Évaporés à sec avec Am^2S, puis repris par de l'eau HCl, les cyanures donnent une sol. de sulfocyanure qu'on caractérise par les sels ferriques.

Les sulfo-, ferro- et ferricyanures sol. sont caractérisés par leurs réactions sur les sels ferriques.

Le bleu de Prusse traité par une sol. de potasse, à froid ou à chaud, donne un résidu d'hydroxyde ferrique, et une sol. de ferrocyanure qu'on caractérise par Fe^2Cl^6 après l'avoir acidulée par HCl.

DOSAGE DES CYANURES

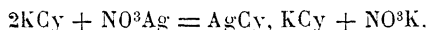
71. Cyanures alcalins et alcalino-terreux.

Ces cyanures, sol. dans l'eau, se dosent pondéralement ou volumétriquement.

a. **Dosage pondéral.** — On verse dans la sol. froide un excès de NO^3Ag, puis, si la liq. n'est pas déjà acide, on acidule par NO^3H; il ne faut pas acidifier tout d'abord parce qu'on perdrait de l'HCy. On lave le pr. à l'eau froide et pèse sur filtre taré après dessiccation à 100°, ou bien on calcine le pr. qui donne un résidu d'argent métallique qu'on pèse :

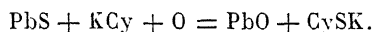
100 p. d'AgCy correspondent à 19,43 p. de Cy (= CN).
100 p. d'Ag correspondent à 24,11 p. de Cy.

b. **Dosage volumétrique : analyse des bains de cyanure au Transvaal.** — On verse une sol. titrée de nitrate d'Ag dans la sol. de cyanure très alcalinisée par la potasse, et diluée (moins de 1 p. 100 de KCy). Il se produit d'abord un cyanure double sol. AgCy, KCy et dès que NO^3Ag est en excès, on obtient un pr. qui marque la fin de la réaction :

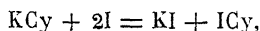
$$2KCy + NO^3Ag = AgCy, KCy + NO^3K.$$

Avec une sol. $N/_{10}$ d'Ag, 1 cmc. correspond à 5,40 mgr. d'HCy. Ce procédé n'est pas applicable en présence de sels amm. à cause de la solubilité de AgCy dans l'ammoniaque libérée par la potasse.

C'est cette méthode volumétrique qui est usitée au Transvaal pour l'analyse des bains de KCy employés dans le traitement des minerais d'or (bains très dilués). Le KCy commercial contient quelquefois un peu de K^2S qui précipiterait l'argent : on commence donc par traiter la liq. au moyen de CO^3Pb précipité qui transforme les sulfures alcalins en PbS, après quoi on dose KCy volumétriquement par la méthode ci-dessus.

On peut doser le soufre dans le pr. comme il suit. Ce pr. est traité par H^2O^2 qui en présence d'un excès de KCy donne CySK :

$$PbS + KCy + O = PbO + CySK.$$

On fait bouillir pour détruire l'excès d'H^2O^2, et l'on dose volumétriquement CySK au caméléon (73 *b*).

Pour les liq. résiduels de la cyanuration, s'il existe des métaux lourds en sol., on ne peut pas employer le dosage volumétrique par NO^3Ag parce qu'il se précipite alors des cyanures doubles (notamment avec le zinc). Il faut alors employer la pr. à l'état de AgCy en liq. azotique. Si les liquides sont simplement troubles, on peut doser KCy volumétriquement par l'iode en sol. titrée, suivant la réaction :

$$KCy + 2I = KI + ICy,$$

après avoir neutralisé l'alcali libre par de l'eau de Seltz.

72. Dosage des cyanures solubles autres que les alcalins ou les alcalino-terreux.

On fait bouillir la sol. de cyanure avec de l'oxyde jaune de mercure HgO en excès pendant quelques min. : les métaux sont précipités à l'état d'hydroxydes et le cyanogène passe à l'état de $HgCy^2$ soluble. Cette réaction tient à ce que, de tous les cyanures formés par l'action de HCy sur les oxydes métalliques, c'est $HgCy^2$ qui dégage le plus de chaleur ($+ 31^{cal.}0$ tandis que p. e. KCy est formé avec $+ 2^{cal.}96$ seulement). On filtre et l'on dose $HgCy^2$ dans le liq. de la façon suivante :

On ajoute à la liq. un peu de nitrate amm. de zinc, puis on fait passer bulle à bulle un courant d'H^2S qui précipite tout Hg avant Zn. Quand donc le pr. commence

à se former blanc, on arrête H^2S, filtre et lave à l'eau amm. On ajoute au liq. un excès de nitrate d'Ag. puis acidule par NO^3H qui précipite AgCy. On décante, verse un peu de NO^3Ag sur le pr. et chauffe quelques min. au B. M. pour transformer en nitrate le $ZnCy^2$ entraîné ; on jette sur filtre taré le AgCy produit qu'on lave, sèche à 100° et pèse.

Cyanures insolubles. — Le cas des cyanures insol. se ramène à celui des cyanures alcalins par digestion avec KOH.

73. Dosage des sulfocyanures.

Les sulfocyanures sol. (alcalins) se dosent pondéralement ou volumétriquement.

a. **Dosage pondéral.** — Le dosage en poids ne convient qu'aux sels purs en sol. qu'on peut précipiter par NO^3Ag exactement comme les cyanures :

100 p. CySAg correspondent à 35,00 p. de CyS.

On peut aussi faire bouillir la sol. avec NO^3H qui transforme le soufre du sulfocyanogène en SO^4H^2 et l'on n'a plus qu'à doser à l'état d'SO^4Ba.

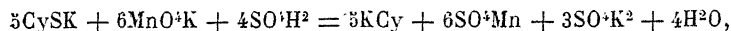
Si le sel est impur (cas des eaux ammoniacales d'épuration du gaz d'éclairage), le mieux est d'opérer par la méthode du sulfocyanure cuivreux. Les eaux en question contiennent des chlorure, sulfure, hyposulfite, sulfite, cyanure, ferrocyanure, sulfocyanure, etc. d'ammoniaque. On en prend 50 cmc. qu'on évapore à sec et chauffe plusieurs heures au B. M. à 100° ; on se débarrasse ainsi de Am^2S. On épuise par l'alcool où CySAm est seul sol., puis ajoute de l'eau à la sol. filtrée, chasse l'alcool par ébullition prolongée, sature la sol. par SO^2 et verse SO^4Cu qui donne comme on le verra au cuivre (269 *c* 3°) un pr. de sulfocyanure cuivreux que l'on pèse sous forme de Cu^2S :

100 p. de Cu^2S correspondent à 74,23 p. de CySH.

b. **Dosage volumétrique.** — Si le sulfocyanure est le seul cyanure en sol. on peut le doser par NO^3Ag titré, en sol. azotique, exactement comme pour le dosage de l'Ag au sulfocyanure (297 *b*) :

1 cmc. d'NO^3Ag en sol. $N/_{10}$ correspond à 5,91 mgr. de CySH.

Si le sulfocyanure est mélangé de cyanure, on peut encore le doser volumétriquement en liq. sulfurique par MnO^4K qui est réduit suivant l'équation :

$$5CySK + 6MnO^4K + 4SO^4H^2 = 5KCy + 6SO^4Mn + 3SO^4K^2 + 4H^2O,$$

tandis que KCy est sans action sur MnO^4K. On opère par comparaison

avec une sol. de CySAm dont le titre est obtenu par titrage avec du nitrate d'argent N/10.

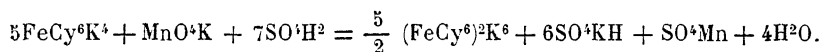
Les ferrocyanures agissant sur le permanganate, on ne peut pas employer cette méthode si la liq. en contient.

74. Dosage des ferrocyanures.

Les ferrocyanures peuvent être dosés en poids ou volumétriquement.

a. **Dosage pondéral.** — On les décompose par HgO qui à chaud transforme en oxydes et HCy^2 les ferrocyanures même insol. y compris le bleu de Prusse, et on est ramené au cas déjà vu (72) du dosage des cyanures.

b. **Dosage volumétrique.** — On peut l'effectuer par MnO^4K titré versé en sol. fortement sulfurique jusqu'à coloration rose, conformément à l'équation :

$$5FeCy^6K^4 + MnO^4K + 7SO^4H^2 = \frac{5}{2}(FeCy^6)^2K^6 + 6SO^4KH + SO^4Mn + 4H^2O.$$

La méthode n'est pas applicable en présence des sulfocyanures.

On peut aussi employer une méthode au sulfate cuivrique (Bohlig) qui réussit même en présence des sulfocyanures : on acidule légèrement par SO^4H^2 puis verse une liq. titrée de SO^4Cu (à 10 gr. de sulfate cristallisé par litre) jusqu'à pr. complète du ferrocyanure sous forme de ferrocyanure cuivrique brun rouge, en se servant de Fe^2Cl^6 comme indicateur à la touche sur papier blanc. On titre le sulfate de cuivre en opérant de même sur une sol. contenant un poids connu de prussiate jaune $FeCy^6K^4$, $3H^2O$.

Dosage des ferrocyanures dans les résidus de l'épuration chimique du gaz d'éclairage. — Les cuves d'épuration contenant de la sciure de bois avec de la chaux et de l'oxyde de fer, fixent les produits cyanurés sous forme de bleu de Prusse et de sulfocyanures. Leur analyse complète est difficile et l'on se contente en général de doser le cyanogène utilisable comme ferrocyanure. Pour cela on prend 200 à 250 gr. de la matière séchée à 50° ; on pulvérise finement et prélève 10 gr. qu'on traite par 50 cmc. d'une sol. de potasse à 10 p. 100 qui transforme le bleu de Prusse et le sulfocyanure de Ca en ferro- et sulfocyanure de K. On laisse digérer 24 h. en agitant souvent, étend à 250 cmc. et prélève 100 cmc. correspondant à 4 gr. de la matière initiale. On les verse dans une sol. chaude et acide de Fe^2Cl^6 ; le pr. de bleu de Prusse est jeté sur filtre et lavé : le sulfocyanure ferrique s'en va avec les eaux de lavage. Le bleu de Prusse obtenu est traité sur le filtre par une sol. diluée de potasse : il reste sur filtre l'hydrate ferrique, et le filtrat contient tout le ferrocyanogène à l'état de $FeCy^6K^4$ qu'on dose volumétriquement au caméléon ou au sulfate de cuivre comme ci-dessus.

CHAPITRE VI

FAMILLE DU SOUFRE

75. Classification et propriétés analytiques générales.

La famille du soufre comprend : le *soufre*, le *sélénium* et le *tellure*.

Comme éléments et par leurs composés, ces corps offrent des analogies comparables à celles du groupe du chlore : leurs propriétés et celles de leurs composés se modifient régulièrement en passant de l'élément le plus léger (S = 32) au plus lourd (Te = 128), et le sélénium dont le poids atomique (Se = 79) est presque exactement intermédiaire, a des propriétés moyennes entre les deux autres.

Comme corps simples, ils sont solides à la température ordinaire ; S et Se donnent de nombreuses variétés allotropiques, on n'en connaît pas pour Te. Leurs densités, leurs points de fusion et d'ébullition croissent régulièrement du soufre au tellure :

	S	Se	Te
Densité	2	4,77	6,25
Point de fusion	114 à 120°	217°	452°
Point d'ébullition	448°	665°	au rouge

Le S est jaune clair, Se rouge ou noir, Te a l'aspect métallique et se rapproche de l'étain. Ils sont combustibles et donnent en brûlant à l'air des anhydrides SO^2, SeO^2, TeO^2 qui, à la temp. ordinaire, sont gazeux pour le S, et solides (fumées blanches) pour Se et Te. SO^2 a une odeur suffocante, SeO^2 une odeur de choux gâtés ; TeO^2 est inodore quand il est pur, ce qui est très rare ; habituellement, il répand une odeur piquante de raifort.

En combinaison, ils fonctionnent comme éléments divalents ou tétravalents. Chauffés avec de l'hydrogène, ils s'y combinent partiellement

(réaction limitée par la dissociation inverse de l'hydrure formé) en donnant des hydrures RH^2 fonctionnant comme acides divalents. La stabilité de ces hydrures va en diminuant de S à Te : H^2S se décompose au rouge naissant, et H^2Te à une temp. peu élevée. Ces hydrures sont combustibles et brûlent avec une flamme bleue en donnant de l'eau et l'anhydride ; mais en raison de leur facile dissociation, ils donnent généralement un dépôt du métalloïde pendant la combustion à l'air. Ils sont sol. dans l'eau, et leurs sol. laissent déposer à l'air le métalloïde par suite de la combinaison de l'O dissous avec l'H de l'hydrure (décomposition allant en croissant comme vitesse de S à Te).

Avec l'oxygène, les trois métalloïdes donnent, outre les anhydrides RO^2, des acides divalents en se combinant soit à 3, soit à 4 atomes d'O :

1° L'a. sulfureux SO^3H^2 et ses analogues SeO^3H^2, TeO^3H^2, corps réducteurs, peroxydables par NO^3H ;

2° L'a. sulfurique SO^4H^2 et ses analogues SeO^4H^2, TeO^4H^2, acides forts donnant avec les sels solubles de Ba des pr. remarquablement insol. dans l'eau et les acides étendus. Ces acides se décomposent par la chaleur en donnant l'anhydride RO^2, de l'oxygène et de l'eau ;

3° D'autres acides également divalents, dont les plus nombreux sont donnés par S (a. hyposulfureux $S^2O^3H^2$, série thionique, etc.).

Ces acides oxygénés sont aisément réductibles par les corps réducteurs (H naissant, etc.). L'anhydride SO^2, qui est lui-même très réducteur, précipite complètement le sélénium et le tellure de leurs sol. acides par réduction de leurs composés oxygénés, et c'est sur cette propriété qu'est basé leur dosage. Quant au soufre, il est presque toujours dosé sous forme de SO^4Ba après transformation en a. sulfurique.

SOUFRE

S = 32,07.

Etat naturel. — Le soufre libre ou combiné, est très répandu dans la nature ; il se rencontre à l'état natif dans les terrains avoisinant les volcans (Pouzzoles) où il forme des masses cristallines disséminées dans les argiles, et en couches ou amas cristallisés dans les terrains tertiaires (Sicile, Louisiane) où il est généralement accompagné de gypse, calcaire et marne, avec sel gemme. A l'état de combinaison, on le rencontre surtout à l'état de sulfures (FeS^2, ZnS, etc.) et de sulfates (SO^4Ca, SO^4Na^2, etc.).

76. Propriétés analytiques du soufre.

Le soufre est un corps solide jaune, existant sous différents états

allotropiques, les uns cristallins, les autres amorphes. Sa densité moyenne = 2,0. Il fond entre 114° et 120° suivant les proportions de ces variétés allotropiques (S prismatique fond à 120°, S octaédrique, natif ou en canon, à 114°). Il distille à 448°.

Il est insol. dans l'eau. Ses variétés cristallines sont sol. dans la benzine et dans CS^2 qui en dissout de 35 à 40 p. 100 à la temp. ordinaire. Ses variétés amorphes sont insol. dans CS^2 ; elles se produisent par refroidissement brusque du soufre fondu à 230° (S mou ou S trempé) ou lorsqu'on obtient le soufre par pr. chimique à froid (S de l'hypo. ou des polysulfures traités par HCl, S de décomposition de SCl^2 par l'eau, etc.).

Le soufre se combine à l'hydrogène (à 440° pour former H^2S), à la plupart des métaux (FeS, Cu^2S, etc.), au chlore à la temp. ordinaire en donnant un mélange de différents chlorures, etc.

Il s'enflamme au contact de l'air à 250° pour donner SO^2.

Il se dissout aisément à froid dans les sulfures alcalins pour donner des polysulfures, à chaud dans les sulfites en donnant des hyposulfites, dans les hydrates alcalins et alcalino-terreux pour donner des mélanges de polysulfures et d'hyposulfites.

Par V. S. en vase clos, il transforme la plupart des oxydes et sulfates métalliques en sulfures définis, avec dégagement de SO^2.

NO^3H et l'E.R. le transforment à chaud en SO^4H^2 ; par V. S. avec les nitrates ou les chlorates alcalins, il donne un sulfate.

Chauffé au rouge avec un carbonate alcalin en creuset fermé, il donne un mélange de sulfure et sulfate ou *hépar*.

Emploi comme réactif. — On se sert fréquemment en analyse du soufre comme réactif, notamment pour transformer les sulfures plus ou moins oxydés et hydratés en sulfures anhydres à composition définie. On se sert pour cela de fleur de soufre ou de S précipité ; on peut aussi employer le S en canon pulvérisé : la seule condition qu'il doive remplir pour cet usage est de brûler sans laisser aucun résidu. La fleur de soufre laisse fréquemment un résidu de FeS ; le plus pur est celui qui a été obtenu par précipitation chimique.

Dans le soufre commercial, on trouve comme impuretés :

1° Dans le *soufre en canon*, du sulfure d'As et des sulfures métalliques. Ceux-ci se rassemblent au fond des récipients où l'on fait fondre le soufre. As se reconnaît en chauffant 2 à 3 gr. de S vers 60° dans l'E. R. qui dissout tout le sulfure d'As : on étend, ajoute Fe^2Cl^6 puis NH^3 qui précipite As avec l'hydrate ferrique et l'on peut alors caractériser As dans le pr. avec l'app. de Marsh (106). Le soufre en canon contient aussi quelquefois du sélénium, qu'on reconnaît ainsi : on dissout un fort poids de soufre dans NO^3H fumant, évapore, reprend par HCl, étend d'eau et traite par un courant d'SO^2 qui précipite Se.

2° Dans le *soufre en fleur*, on trouve, outre des traces de FeS, de l'anhydride SO^2 dissous dans l'humidité absorbée par la poudre, et de l'a. sulfurique. On épuise par l'eau un poids de soufre assez fort, et l'on reconnaît SO^2 par la décoloration de l'iode, SO^4H^2 par $BaCl^2$.

77. Dosage du soufre libre dans les minerais de soufre natif.

Les minerais de soufre natit contiennent principalement comme impuretés : CO^3Ca,SO^4Ca et de l'argile. On peut en faire l'analyse, suivant le degré de précision dont on a besoin, par distillation, par dissolution dans CS^2 ou par oxydation.

a. **Essais industriels par distillation.** — Ces essais ne sont pas rigoureusement exacts, mais suffisent pour se rendre rapidement compte sur place de la valeur d'un minerai.

On prend 1 kil. de minerai pulvérisé qu'on introduit dans une cornue de grès, remplie aux 2/3 environ, et placée dans un four à réverbère à dôme. On engage le

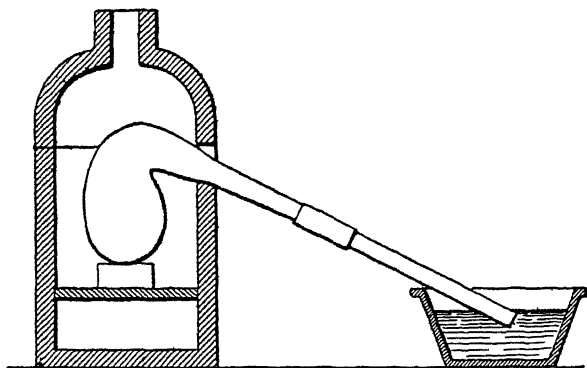



Fig. 58.

col de la cornue dans un tube en porcelaine incliné à 45° environ, et l'on réunit le col au tube par un bouchon ou un lut d'argile serré avec une toile. L'extrémité du tube plonge dans l'eau d'une terrine, mais assez peu pour que, s'il y a aspiration par refroidissement, l'eau ne puisse pas monter dans le tube à plus de 4 à 5 cm (fig. 58).

On chauffe au R. V. très progressivement : le soufre volatilisé se condense dans le tube et coule dans la terrine. Quand il ne passe plus de soufre, on doit chauffer le tube avec une lampe pour faire fondre celui qui s'est figé dans le tube. On recueille le soufre et le pèse après dessiccation.

b. **Essai par dissolution dans le sulfure de carbone.** — Le soufre natif étant toujours cristallisé est très sol. dans le sulfure de carbone qui permet, par épuisements répétés, de le retirer entièrement du minerai bien pulvérisé. Ce procédé est très exact, mais offre tous les inconvénients qu'entraîne le maniement de CS^2 : odeur désagréable et action

délétère, inflammabilité très grande de la vapeur de CS^2, qui, à cause de sa forte densité (2,6), coule sur les tables comme un liquide et peut, comme la vapeur d'éther, s'enflammer à grande distance.

On opère sur 2 à 3 gr. de minerai bien sec finement pulvérisé, qu'on fait digérer avec CS^2 en petite fiole bouchée. On verse le contenu du flacon sur un petit filtre bien desséché pour éviter la production d'hydrate de CS^2 formant des champignons sur le pourtour des filtres humides, rince avec CS^2 et verse de nouveau sur le filtre, etc., comme pour un épuisement par l'eau. On recueille le liq. dans une capsule en porcelaine tarée, évapore à sec à la temp. ordinaire, loin de toute flamme, dessèche à 100° quelques min. et pèse le soufre.

Si l'on a de nombreux essais à faire, on opère de façon à perdre le moins possible de CS^2 en recueillant la sol. de soufre dans une fiole tarée et chassant par ébullition le CS^2 qu'on condense dans un récipient refroidi.

Pour que les résultats soient exacts, il faut bien entendu que le CS^2 soit pur et ne contienne pas de S dissous, ce qui arrive souvent. On s'en assure en laissant évaporer un certain vol. de CS^2 à la temp. ordinaire en capsule tarée : le soufre dissous reste comme résidu, quelquefois avec un peu de pétrole. On peut le débarrasser de ce soufre, en l'agitant longtemps à froid avec du mercure qui s'y combine en donnant HgS et en séparant celui-ci par filtration.

c. **Essai par oxydation.** — On peut doser à l'état de SO^4Ba le soufre des minerais de soufre natif exactement comme celui des sulfures métalliques, soit par V. H. (82 *b*), soit par V. S. (84); mais on a ainsi le soufre total du minerai : soufre natif, soufre des sulfures et des sulfates, tandis que par le procédé au sulfure de carbone on obtient exclusivement le soufre natif qui seul a de la valeur dans le minerai.

DOSAGE DU SOUFRE COMBINÉ

Les composés du soufre que l'on peut avoir à doser en analyse minérale sont :
1° H^2S et les sulfures métalliques ;
2° SO^2 et les acides sulfureux, sulfurique ou hyposulfureux, ainsi que leurs sels ;
3° Des dérivés sulfurés de composés organiques qu'on examinera à propos des fers, fontes et aciers (222).

78. Dosage du soufre à l'état de sulfate de baryte.

a. **Principe de la méthode pondérale ; conditions à remplir pour qu'elle soit exacte.** — En dehors de quelques cas spéciaux où le soufre est dosé à l'état de H^2S, d'SO^2 ou d'hyposulfite, son dosage consiste généralement à l'amener, au besoin par des réactifs oxydants, à l'état d'a. sulfurique libre, ou de sulfate soluble, qu'on précipite par un sel de baryum de façon à obtenir SO^4Ba qui est le plus insol. dans l'eau de tous les sulfates, et a sur tous les autres sulfates insol. ou peu sol. (SO^4Sr, SO^4Pb) le grand avantage de ne pas être plus sol. en liq. acide (HCl p. e.) que dans l'eau pure. La solubilité de SO^4Ba dans l'eau pure ou

légèrement HCl est de $\frac{1}{400\,000}$, soit de $2^{mgr}5$, par litre. Cette solubilité n'est pas négligeable et est malheureusement très accrue par la présence de sels neutres (chorures alcalins p. e.) qui existent fréquemment dans l'eau-mère : c'est ainsi que, d'après les recherches de Hintz et Weber et celles de Lunge (*Compte rendu de la Commission internationale d'Analyses* au Congrès de Rome en 1906), la solubilité de SO^4Ba atteint 7 à 8 mgr. par litre en présence de quelques gr. de AmCl, même en sol. HCl.

Comme cause d'erreurs en sens inverse, il y a des *surcharges* de poids par *entraînement* du sel de baryum et des sels étrangers de l'eau-mère. L'entraînement des sels de Ba est beaucoup plus fort avec l'azotate en liq. nitrique qu'avec le chlorure en liq. HCl : on doit donc, de préférence, précipiter SO^4H^2 par $BaCl^2$ en léger excès, dans une liq. légèrement et exclusivement chlorhydrique. L'entraînement de $BaCl^2$ est d'autant plus grand que l'on verse plus rapidement le réactif : dans une liq. ne contenant que SO^4H^2 avec 1/500 d'HCl, la surcharge est de 1/2000 en versant $BaCl^2$ goutte à goutte, et de 1/200 (dix fois plus grande) en le versant d'un seul coup.

Enfin une cause d'erreur *en moins* vient se superposer à ces deux premières : c'est la grande tendance de SO^4Ba à former des *sels doubles insolubles*. Quand on précipite SO^4Ba dans une sol. contenant des sels alcalins, il y a des proportions très appréciables de sulfate alcalin entraîné et que les lavages n'enlèvent pas. Si ce sont des sulfates de K ou de Na, ils restent après calcination avec le SO^4Ba qu'on peut en purifier comme on le verra plus loin. Mais si c'est du sulfate d'amm. qui est entraîné, il est volatilisé à la calcination, et l'on peut ainsi perdre facilement un poids de SO^3 correspondant à 0,8 p. 100 du poids de SO^4Ba. Avec des sels de métaux lourds, on a des surcharges ou des pertes suivant la stabilité du sulfate entraîné, et suivant l'équivalent du métal.

Le dosage du soufre est donc en réalité beaucoup plus difficile et moins précis qu'on ne serait tenté de le croire en se guidant seulement sur la grande insolubilité de SO^4Ba.

Voici quelles sont en définitive les conditions dans lesquelles on doit faire la précipitation, pour avoir le maximum d'exactitude, dans les différents cas se rencontrant en pratique :

1° *Sauf empêchement absolu, précipiter toujours SO^4H^2 en liq. légèrement HCl* et bouillante, pour augmenter la grosseur du grain et rendre le pr. filtrable ; précipité à froid, SO^4Ba traverse les filtres. Un

vol .de 1 litre par $0^{gr},5$ de S à précipiter est le plus convenable. S'il y a très peu de S (quelques mgr.), il faut opérer avec de très petits vol. de liq. pour empêcher les sol. sursaturées de se former ; dans le cas où l'on n'aurait pas de pr., il convient d'évaporer à sec, puis de reprendre par de l'eau bouillante légèrement HCl : SO^4Ba reste alors comme résidu insol. Il faut employer un léger excès de $BaCl^2$ pour rendre le pr. de SO^4Ba aussi complet que possible.

2° *Si la liq. ne contient que SO^4H^2 sans sels minéraux,* on doit verser la sol. de $BaCl^2$ (à 10 p. 100) goutte à goutte dans la liq. bouillante, laisser reposer entre chaque addition, et s'arrêter quand la liq. éclaircie ne donne plus de pr. ; on fait bouillir encore quelques min., laisse reposer 1/2 heure au moins (24 h. si le pr. est très faible), décante le liq. clair sur filtre, lave par décantation au moins trois fois avec de l'eau bouillante, fait tout passer sur filtre et lave avec de l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par NO^3Ag. Après dessiccation à l'étuve, le pr. est détaché du filtre, qu'on brûle à part en capsule de porcelaine en favorisant l'accès de l'air pour éviter la réduction de SO^4Ba à l'état de BaS par le charbon : le pr., réuni aux cendres dans une capsule de platine, est chauffé au R. V., refroidi à l'exsiccateur, puis pesé :

100 p. de SO^4Ba correspondent à 34,30 p. de SO^3, 41,15 p. de SO^4 et 42,02 p. de SO^4H^2.

100 p. de SO^4Ba correspondent à 13,74 p. de S.

Le sulfate de Ba restant dissous dans l'eau-mère et le chlorure de Ba entraîné par le pr. de SO^4Ba, se compensent sensiblement pour un poids de $1^{gr},6$ de SO^4Ba : d'après les recherches précitées de Lunge, il y a en effet $0^{mgr},8$ de $BaCl^2$ entraîné et $0^{mgr},7$ de SO^4Ba resté en sol.

Si l'on veut avoir le poids rigoureusement exact de SO^4Ba, on doit opérer ainsi :

Après pesée, le pr. est fondu avec 4 p. de CO^3Na^2 ; on reprend par l'eau qui dissout $SO^4Na^2 + NaCl$; on rend azotique, et dose Cl par NO^3Ag, d'où l'on conclut le poids de $BaCl^2$ à déduire de celui de SO^4Ba. Le filtrat contenant SO^4Ba resté en sol. est évaporé à sec, le résidu repris par une petite qté d'eau légèrement HCl, et le résidu insol. de SO^4Ba est recueilli sur un petit filtre, lavé à l'eau bouillante, calciné et pesé : son poids est ajouté à celui du SO^4Ba principal.

3° *Si la sol. contient AmCl* (cas du dosage du soufre dans les pyrites par la méthode de Lunge), dans la sol. bouillante on verse *d'un seul coup* tout le $BaCl^2$ (100 cmc. à 2 p. 100 pour $0^{gr},5$ de pyrite) chauffé au préalable à 100° : le pr. après digestion est filtré comme ci-

dessus, calciné et pesé tel quel. L'expérience montre (Hintz) qu'en opérant ainsi, le poids de $BaCl^2$ entraîné compense exactement le SO^3 du pr. vaporisé à l'état de SO^4Am^2 et celui du SO^4Ba resté en sol.

4° *Si la sol. contient KCl ou NaCl*, le pr. calciné et pesé en capsule de platine contient des sulfates alcalins. On le chauffe longtemps au B. M. avec HCl un peu étendu dans la même capsule, décante sur filtre, lave le pr. avec de l'eau bouillante qu'on décante aussi sur filtre, puis sèche et calcine le pr. dans sa capsule. On ajoute au filtrat une goutte de $BaCl^2$, fait bouillir, recueille sur le même filtre le petit pr. qui s'est formé, calcine et rajoute au pr. principal qu'on repèse. On peut, bien entendu, pour plus d'exactitude, récupérer comme ci-dessus (2°) le peu de SO^4Ba resté en sol. dans le premier filtrat.

5° *Si la liq. est très ferrugineuse,* en précipitant à chaud par $BaCl^2$, on aurait un fort entraînement de Fe^2O^3 qui rougirait SO^4Ba calciné. On commence alors (Lunge) par se débarrasser du fer en le précipitant par l'amm., redissout ce pr. par HCl et reprécipite de nouveau par NH^3 pour enlever les traces d'SO^3 entraîné à l'état de sel basique dans la 1^re^ précipitation, acidifie par HCl les filtrats réunis et précipite SO^3 en liq. bouillante par $BaCl^2$ chaud versé d'un seul coup comme au 3°.

S'il n'y a que des traces de soufre avec énormément de fer, il faut opérer comme on le verra aux fers, fontes et aciers (222).

Dans le cas où l'on n'a pas pu éliminer le fer avant le dosage du soufre, on peut purifier SO^4Ba de Fe^2O^3 entraîné en lavant sur filtre le pr. avec Am^2S qui transforme Fe^2O^3 en FeS qu'on enlève ensuite par lavage avec HCl dilué qui le dissout. On peut aussi, après calcination et pesée du SO^4Ba ferrugineux, le fondre au rouge avec 4 p. de CO^3KNa, reprendre par l'eau bouillante et doser dans le résidu Fe^2O^3 qu'on défalque du poids de SO^4Ba.

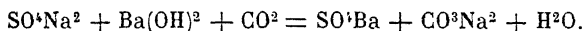
6° *Si la liq. contient des métaux lourds* (Zn, Cu, etc.), le pr. peut être, suivant les cas, surchargé ou amoindri, s'il y a de notables proportions de ces métaux; de petites qtés ne gênent pas. Avec Zn, on a un fort entraînement de SO^4Zn qui à la calcination donne ZnO comme résidu; il faut alors traiter le pr. de SO^4Ba comme au 4°, mais avant de le calciner. De grandes qtés de Cu maintiennent une qté très appréciable de SO^4Ba en sol. (p. e. dosage de S dans un cuivre impur); le mieux est de se débarrasser au préalable du Cu par électrolyse (G. Chesneau, *C. R.*, **137**, 655; 1903).

7° *Les matières organiques* (citrates alcalins, etc.) retardent ou empêchent la précipitation de SO^4Ba; il faut donc éviter leur présence.

8° Dans le cas où l'on est obligé, pour des raisons spéciales, de *précipiter SO^4H^2 en liq. azotique* (si p. e. il y a Ag dans la sol.), on doit précipiter par le nitrate de Ba en liq. bouillante, filtrer, sécher, et, avant de calciner, traiter le pr. détaché du filtre et les cendres du filtre grillé par HCl en capsule de porcelaine pour éliminer NO^3H, faire bouillir, laver à l'eau bouillante, etc.

b. **Méthodes volumétriques.** — On a fondé sur la précipitation de SO^4H^2 à l'état de SO^4Ba un grand nombre de procédés d'analyse volumétrique rapide des sulfates ; aucun ne vaut la méthode pondérale. Les meilleures méthodes sont celles qui aboutissent à un dosage alcalimétrique : elles exigent que la liq. contienne exclusivement des sels alcalins.

1° *Méthode à l'eau de baryte.* — La sol. neutre des sulfates est traitée par un excès d'eau de baryte : on précipite l'excès par CO^2 à l'ébullition, filtre et dans la liq. refroidie on détermine par un acide titré la qté de carbonate alcalin provenant de la réaction :

$$SO^4Na^2 + Ba(OH)^2 + CO^2 = SO^4Ba + CO^3Na^2 + H^2O.$$

2° *Méthode alcalimétrique de Sidersky.* — La sol. de sulfate alcalin est exactement neutralisée par KOH ou CO^3Na^2. On prend deux sol. de $BaCl^2$ et de CO^3Na^2 s'équivalant rigoureusement vol. à vol. ; on verse, en agitant, dans le sulfate alcalin un excès de $BaCl^2$ puis un vol. égal de CO^3Na^2. Il reste ainsi dans la liq. une proportion de CO^3Na^2 libre correspondant à la qté de $BaCl^2$ pr. à l'état de SO^4Ba. On filtre et dose le CO^3Na^2 libre avec une sol. titrée d'a. sulfurique (39 *c*).

L'infériorité de ces méthodes tient d'une part à ce que SO^4Ba n'est pas pr. en liq. alcaline aussi complètement qu'en liq. acide, et surtout à ce que le CO^3Ba produit est beaucoup moins insol. que SO^4Ba (CO^3Ba est sol. dans 15.000 p. d'eau froide).

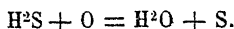
79. Acide sulfhydrique : $H^2S = 34,09$.

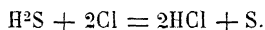
Etat naturel. — H^2S existe à l'état libre dans certaines eaux minérales dites *sulfureuses* (Aix-les-Bains, Allevard, etc.). Le plus souvent les eaux sulfureuses ne contiennent pas d'H^2S libre, mais des sulfures alcalins (Cauterets, Barèges) qui, par l'action du CO^2 de l'air, dégagent H^2S.

H^2S se rencontre aussi dans les gaz de fumerolles volcaniques.

Il se dégage de toutes les matières organiques contenant du soufre, sous l'action d'un microbe réducteur, très abondant dans les eaux d'égout.

a. **Propriétés analytiques.** — H^2S est un gaz incolore, d'odeur caractéristique, extrêmement toxique ; d = 1,191, poids du litre = 1gr,54 à 0° et 760 mm. Il est assez sol. dans l'eau : à 15° l'eau en dissout 3 fois son vol. ; cette sol. fréquemment employée dans les laboratoires, s'altère très vite par l'oxygène de l'air qui s'y dissout et précipite le soufre :

$$H^2S + O = H^2O + S.$$

Une partie du S peut même donner de l'a. sulfurique, s'il y a O en excès. Il est combustible, avec dépôt de S si l'air est en qté insuffisante. H^2S est décomposé par Cl et Br à l'état gazeux ou dissous :

$$H^2S + 2Cl = 2HCl + S.$$

Un excès de Cl donne SO^4H^2 en sol. Avec l'iode gazeux, H^2S gazeux ne produit rien ; au contraire, H^2S dissous est décomposé instantanément en IH et S par l'iode en sol. ou l'iodure d'amidon, ce qui permet de doser très exactement H^2S par titrimétrie.

H^2S agit sur SO^2 en donnant de l'eau et du soufre si les gaz sont secs, et en plus de l'a. pentathionique s'ils sont humides. Il est attaqué par l'a. azotique en donnant du soufre en liq. étendue, des vapeurs rutilantes et SO^4H^2 si l'acide est concentré ; avec SO^4H^2 concentré, on a un dépôt de soufre et formation d'eau.

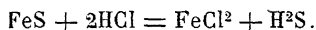
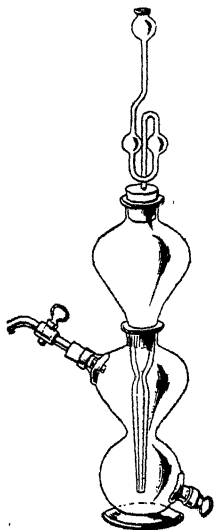
Les nitroprussiates alcalins ne colorent pas la sol. d'H^2S, tandis qu'ils colorent fortement en violet les sulfures dissous. H^2S est absorbé par les alcalis et l'amm. en donnant un sulfure M^2S ou un sulfhydrate MHS, suivant les proportions relatives ; il attaque la plupart des hydrates métalliques.

Il est complètement précipité par les métaux des groupes de l'étain et du cuivre en sol. acide, et par les métaux du groupe du fer en sol. alcaline : on se sert de cette propriété pour reconnaître H^2S au moyen de papier imprégné d'acétate de Pb qu'il noircit, ou pour le doser au moyen de NO^3Ag amm.

Fig. 59.

H^2S est un acide faible faisant passer le tournesol au rouge vineux.

Emploi comme réactif. — H^2S est constamment employé dans les analyses pour la précipitation des sol. métalliques à cause de la remarquable insolubilité dans l'eau des sulfures des métaux lourds, et de la division des métaux en classes distinctes suivant que leur sulfure est sol. ou non dans HCl dilué, ou dans l'eau seule. On le prépare toujours par action d'HCl sur FeS artificiel :

$$FeS + 2HCl = FeCl^2 + H^2S.$$

On emploie des app. continus (app. Kipp, p. e., fig. 59). La seule impureté est de l'hydrogène provenant de l'attaque du fer libre contenu, souvent en grande qté, dans le FeS artificiel, mais cet H ne gêne dans aucune opération. Pour les pr. par V. H. on se contente de laver H^2S dans l'eau pour arrêter les vapeurs d'HCl entraînées. Si on le veut sec (p. e. pour calcination en creuset de Rose dans un courant d'H^2S) on ajoute à la suite du flacon laveur un tube à $CaCl^2$, mélangé de BaS pour arrêter les dernières traces d'HCl.

Pour les recherches de très haute précision, on peut craindre la présence d'un peu de PH^3 ou d'AsH^3 à cause des traces de P ou d'As que contient fréquemment le fer employé à fabriquer FeS : pour ces cas spéciaux le mieux est de remplacer FeS par CaS pur.

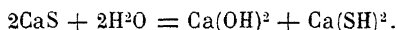
Dosage de H^2S libre. — Ce dosage sera examiné avec celui des sulfures alcalins qui se fait par les mêmes méthodes (81).

SULFURES MÉTALLIQUES

Etat naturel. — Les sulfures métalliques sont très répandus dans la nature et plusieurs d'entre eux constituent des minerais très importants : la *pyrite de fer* FeS^2, le plus répandu des sulfures naturels, la *chalcopyrite* Cu^2S, Fe^2S^3, la *galène* PbS, la *blende* ZnS, la *stibine* Sb^2S^3, l'*argyrose* Ag^2S, etc., et de nombreux sulfures complexes d'As, Sb, Co, Ni, etc.

80. Propriétés analytiques.

Les sulfures ont des formules variées correspondant à celles des oxydes. Les seuls sol. sont ceux des groupes du K et du Ba ; ils sont incolores et à réaction très alcaline. Les sol. des sulfures alcalins s'altèrent rapidement à l'air sous l'influence de l'O et de CO^2 : elles jaunissent en se chargeant de plus en plus de polysulfures avec formation corrélative d'hyposulfite, de carbonate et de sulfate. Les sol. de sulfures alcalino-terreux subissent la même altération et tendent en outre à s'hydrolyser :

$$2CaS + 2H^2O = Ca(OH)^2 + Ca(SH)^2.$$

Les acides les plus faibles, comme l'a. acétique, les décomposent avec dégagement de H^2S.

Les sulfures des autres métaux sont tous insol. dans l'eau ou immédiatement décomposés par elle en H^2S et hydrates insol. (sulfures terreux) ; ceux du groupe du fer sont sol. dans HCl, ceux des groupes du cuivre et de l'étain sont insol. dans HCl étendu. Les sulfures naturels cristallisés sont bien plus difficilement attaquables par les acides que les sulfures précipités.

Les sulfures sont généralement attaqués par l'a. azotique, surtout monohydraté, avec mise en liberté de soufre qui se dissout peu à peu dans l'acide, avec dégagement de vapeurs rutilantes et formation d'a. sulfurique. L'eau régale agit de même, avec encore plus d'énergie.

Par V. S. au rouge, ils donnent un hépar avec CO^3Na^2, et un mélange de sulfate et d'oxyde avec le nitre.

Les sulfures sol. dans l'eau sont transformés en sulfates par Cl ou Br;

de même l'eau oxygénée transforme à chaud les sulfures sol. d'abord en hyposulfites, puis en sulfates. Tous les sulfures, même insol., mis en suspension dans une sol. de potasse concentrée et chaude, traversée par un courant de Cl, sont transformés en sulfate alcalin et oxydes métalliques.

Les sulfures sol., auxquels on peut ramener tous les autres en les fondant avec un alcali, dégagent avec un acide fort (HCl, SO^4H^2) étendu, de l'hydrogène sulfuré H^2S reconnaissable à son odeur d'œufs pourris et noircissant le papier à acétate de plomb. Les sol. de sulfures noircissent une lame d'argent. Elles donnent avec les réactifs ci-après les caractères distinctifs suivants :

NO^3Ag. — Pr. noir insol. HCl.

Nitroprussiate de sodium. — Ce sel : $FeCy^5(NO)Na^2$, en sol. aq., donne une coloration violet-rouge avec les sulfures sol. ; H^2S ne la produit qu'après addition d'une goutte de soude (le nitroprussiate de Na s'altère vite en sol., aussi doit-on préparer ce réactif, en sol. très diluée, au moment de l'emploi).

On peut distinguer pour les métaux alcalins les *monosulfures*, des *sulfhydrates* de sulfures et des *polysulfures* de la façon suivante :

1° HCl dégage H^2S avec dépôt de soufre dans les polysulfures seulement ;

2° SO^4Mn donne un pr. de MnS avec dégagement de H^2S dans les sulfhydrates de sulfures seulement.

Emplois comme réactif. — On emploie le sulfure d'ammonium comme précipitant des métaux de la 3e classe, et pour dissoudre les sulfacides : on le prépare généralement dans les laboratoires en saturant d'H^2S un vol. connu d'amm., ce qui donne NH^4HS, puis ajoutant un vol. égal d'amm., ce qui donne $(NH^4)^2S$.

Pour la redissolution des sulfacides, on emploie de préférence Na^2S, obtenu de même, quand le pr. renferme du CuS qui se dissout un peu dans Am^2S.

Ces réactifs contiennent naturellement les impuretés de l'ammoniaque ou de la soude employée ; de plus, il s'y forme au bout de quelque temps, au contact de l'air, les corps indiqués plus haut (polysulfures, hyposulfites, sulfates et carbonates) qui peuvent être gênants dans certains cas, notamment les carbonates pour la séparation des métaux alcalino-terreux d'avec les métaux lourds.

81. Dosage du soufre dans H^2S libre et les sulfures alcalins en solution.

Le dosage peut se faire par oxydation et pesée à l'état de SO^4Ba, par pr. à l'état de Ag^2S, ou volumétriquement.

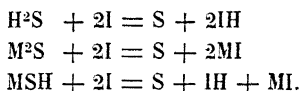
a. **Dosage par oxydation.** — On verse peu à peu la sol. sulfurée, additionnée de potasse s'il y a H^2S libre, dans un excès d'eau de brome,

on chauffe pour chasser l'excès de Br, acidifie par HCl, ce qui décompose les bromites et les bromates, chauffe encore jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur de Br, et précipite SO^4H^2 par $BaCl^2$: on a ainsi le soufre total des sulfures et d'H^2S libre.

b. **Dosage par précipitation.** — On traite la liq. neutre ou alcaline par une sol. ammoniacale de NO^3Ag : Ag^2S précipité est recueilli, lavé, séché et chauffé en creuset de Rose dans un courant d'H, au rouge, ce qui donne un poids d'argent pur permettant de calculer celui du soufre :

100 p. d'Ag correspondent à 14,86 p. de S.

c. **Dosage volumétrique par l'iode (sulfhydrométrie).** — L'iode en sol. donne les réactions suivantes avec H^2S, les monosulfures alcalins et les sulfhydrates de sulfures :

$$H^2S + 2I = S + 2IH$$
$$M^2S + 2I = S + 2MI$$
$$MSH + 2I = S + IH + MI.$$

Dans les trois cas, à un atome de soufre mis en liberté correspondent 2 atomes d'iode consommés : l'opération se fait en versant dans la sol. sulfurée un excès de liq. titrée d'iode, additionnant d'empois frais et titrant en retour par l'hypo. jusqu'à décoloration (52 *c*).

La méthode ne s'applique pas aux polysulfures dont un seul atome de S concourt à la transformation de l'iode : dans ce cas, la méthode *a* par oxydation est la seule qui permette de doser le soufre.

Si l'on a affaire à une sol. d'H^2S un peu concentrée, il faut l'étendre de beaucoup d'eau bouillie et froide avant de la titrer à l'iode, sans quoi on aurait des pertes d'H^2S à l'air : il convient que la sol. ne contienne pas plus de 0,04 p. 100 d'H^2S.

Pour distinguer le soufre de l'a. sulfhydrique de celui des sulfures alcalins dans le cas d'eaux minérales, on fait passer dans un vol. connu de l'eau à analyser, placée dans un flacon à deux tubulures, un courant d'H bien dépouillé d'H^2S, d'abord par une sol. alcaline de MnO^4K concentrée, puis par une lessive de potasse (se placer dans un endroit frais et obscur pour éviter le plus possible la décomposition de l'H^2S dissous). On prolonge le courant d'H jusqu'à ce que le gaz ayant barbotté ne contienne plus trace d'H^2S, ce qu'on reconnaît à ce qu'il n'a plus d'action sur une sol. d'amidon très légèrement bleuie par des traces d'iode (résultat qui n'est atteint qu'au bout de plusieurs heures). On redose ensuite le soufre des sulfures par titrimétrie ; on a ainsi par différence le soufre d'H^2S.

Si l'eau minérale contenait en outre des hyposulfites, il faudrait doser ceux-ci en premier lieu, par la méthode indiquée plus loin (89).

DOSAGE DU SOUFRE DANS LES SULFURES MÉTALLIQUES INSOLUBLES

C'est un des dosages les plus importants à cause du grand nombre des minerais sulfurés que l'on rencontre dans la nature. Il est nécessaire, en raison de la variété de ces minerais et des associations complexes qu'ils renferment, d'avoir à sa disposition un assez grand nombre de méthodes, chacune d'elles trouvant son application dans des cas déterminés : elles ne diffèrent d'ailleurs que par le mode d'attaque, et, sauf le cas où l'on peut faire dégager tout le soufre à l'état d'H^2S, elles aboutissent toujours à un dosage sous forme de SO^4Ba. On peut les distinguer en : attaque par les acides, attaque par le chlore et la potasse, oxydation par V. S., et attaque par le chlore sec. En outre, des méthodes spéciales seront exposées ultérieurement pour le dosage du soufre dans les houilles (120 *c*) et dans les fers (222).

82. Attaque par les acides.

Suivant la plus ou moins grande résistance des sulfures à l'attaque par les acides, on peut employer HCl seul, l'eau régale, ou les mêmes réactifs bromés.

a. **Attaque par HCl.** — Peu de sulfures naturels sont attaqués par HCl, même concentré et bouillant ; il n'y a guère que la galène PbS et la stibine Sb^2S^3 qui, pures, soient complètement attaquées par HCl : tout le soufre se dégage à l'état d'H^2S qu'il suffit de recevoir dans une sol. amm. de NO^3Ag pour le doser comme ci-dessus (81 *b*). L'avantage de cette méthode, avec la galène notamment, c'est que le métal n'est pas oxydé, le soufre non plus, que par suite il n'y a pas formation de SO^4Pb insol. et que l'analyse complète peut se faire avec une seule prise d'essai. Il faut que la sol. amm. de nitrate d'Ag contienne 1 gr. 5 de NO^3Ag pour 1 gr. de PbS, et 3 gr. pour 1 gr. de Sb^2S^3.

b. **Attaque par l'eau régale : dosage du soufre dans les pyrites.** — C'est la méthode la plus fréquemment employée pour le dosage du soufre dans les pyrites de fer, de cuivre, les blendes, etc. dont l'E. R. transforme le soufre en SO^4H^2 qu'on précipite ensuite à l'état de SO^4Ba.

Quelques sulfures facilement attaquables par les acides, comme PbS et Sb^2S^3, dégagent une partie de leur soufre à l'état d'H^2S si l'E. R. est étendue : aussi est-il nécessaire d'employer toujours de l'E. R. concentrée pour éviter ces pertes.

Le premier effet de l'a. azotique de l'E. R. sur les sulfures est de transformer les métaux en azotates et de séparer le soufre à l'état libre sous forme de pellicules que le chlore de l'E. R. transforme ensuite en

SO^4H^2. Pour que l'opération soit bien réussie, il faut que cette transformation s'effectue à la temp. ordinaire ou tout au moins à une temp. inférieure à celle de la fusion du soufre (114°) ; sans quoi, les acides chlorhydrique et azotique quadrihydraté bouillant à une temp. > 114°, les pellicules de soufre fondent au milieu du liq. et se rassemblent en globules, souvent assez volumineux, qui ne sont plus dissous que très lentement par l'E.R. bouillante. On opère donc comme il suit :

Le minerai en poudre *très fine* (1 gr. au plus) est placé dans un petit matras à fond plat ou un petit ballon, avec entonnoir dans le goulot. On prépare un mélange de 1 vol. d'HCl fumant et 3 vol. de NO^3H quadrihydraté (l'acide monohydraté, beaucoup plus cher, est inutile en général) dans une éprouvette bien sèche, et l'on verse goutte à goutte cette E. R. très oxydante sur le minerai, en refroidissant le vase par un courant d'eau, s'arrêtant dès que l'action devient vive, et en ne continuant à verser que lorsque l'action paraît cesser (plus de vapeurs rutilantes). Quand l'E. R. n'a plus d'effet appréciable, on laisse la temp. s'élever et on finit en chauffant au B. M. et rajoutant encore de temps en temps de l'E. R.

On arrive ainsi pour la pyrite de fer, avec 10 à 20 cmc. d'E. R. et 0gr,5 de minerai bien pulvérisé (poids adopté pour les prises d'essai dans le dosage industriel du soufre des pyrites) à dissoudre complètement le soufre. On fait alors passer le contenu de la fiole dans une capsule de porcelaine, évapore à sec au **B. M.** (ne pas faire bouillir, sans quoi on aurait des pertes d'a. sulfurique), ajoute un excès d'HCl, évapore encore à sec et recommence une seconde fois. On reprend finalement le résidu par 1 cmc. d'HCl, ajoute un peu d'eau chaude, chauffe encore, filtre et lave le résidu, qu'on calcine et pèse pour avoir le poids de gangue insol.

Si la liq. n'est pas trop ferrugineuse (cas des blendes p. e.), on n'a plus qu'à précipiter directement la liq. bouillante par $BaCl^2$ (20 cmc. d'une sol. à 10 p. 100 pour 0gr,5 de minerai) versé goutte à goutte.

Si la liq. est très ferrugineuse (cas des pyrites de fer), on opère comme il suit par la méthode de Lunge.

Méthode de Lunge. — La liq. légèrement HCl obtenue comme ci-dessus avec 0gr,5 de pyrite, est diluée à 200 cmc., portée à 60° ou 70°, additionnée d'amm. jusqu'à précipitation complète de Fe^2O^3, puis de 5 cmc. d'ammoniaque en excès, ce qui empêche la formation de sulfate basique de fer insol. et dispense de la double précipitation (78 *a* 5°) ; on maintient 15 min. à 60°-70° en suivant au thermomètre, filtre et lave avec de l'eau bouillante. On sature exactement le filtrat avec HCl, en suivant au tournesol, ajoute 1 cmc. d'HCl en plus, concentre au besoin à 400 cmc., et dans la liq. bouillante on verse *d'un seul coup* 100 cmc. de $BaCl^2$ à 2 p. 100, chauffés au préalable à l'ébullition, laisse reposer un instant, s'assure par quelques gouttes de $BaCl^2$ versées dans le liq. éclairci que tout l'a. sulfurique a été précipité, et achève le lavage et la pesée de SO^4Ba comme il a été déjà dit (78 *a* 2° et 3°).

Observations diverses et cas particuliers. — S'il y avait du soufre séparé, c'est que l'E. R. aurait été versée trop rapidement, ou que la temp. aurait monté trop vite : le mieux dans ce cas est de recommencer, surtout s'il s'agit de pyrite de fer pure, dont le soufre doit *toujours* pouvoir être dissous complètement par l'E. R. seule en opérant comme ci-dessus.

Avec des sulfures impurs, on ne réussit pas toujours à dissoudre complètement le soufre ; on peut alors employer l'un des procédés suivants :

1° Rajouter par petites portions ClO^3K en poudre, puis HCl concentré, et laisser digérer au B. M. : on arrive ainsi presque toujours à dissoudre le soufre.

2° Recommencer l'attaque sur une autre prise d'essai avec NO^3H monohydraté, ou bien avec l'un des acides précédents (HCl, NO^3H ordinaire ou E. R.), additionnés de 1 à 2 cmc. de Br, en opérant exactement comme avec l'E. R. seule : l'emploi du brome permet de dissoudre le soufre dans tous les cas (s'assurer que le brome ne contient pas d'SO^4H^2 et en tenir compte au besoin).

3° Mélanger le sulfure en poudre fine avec ClO^3K, placer le mélange dans une fiole avec entonnoir, et ajouter HCl par petites portions à intervalles distants pour éviter l'échauffement; l'attaque finie, concentrer à chaud jusqu'à plus d'odeur de chlore.

4° Enfin si les moyens précédents ne parviennent pas à dissoudre complètement le soufre, le mieux est de recourir à la méthode du chlore et de la potasse (83).

Si l'on ne tient pas à un dosage très précis du soufre, et que l'E. R. ait laissé des parcelles de soufre libre, on peut se contenter, après avoir fait bouillir un certain temps pour bien rassembler le soufre en globules d'un jaune très pur, de laisser refroidir, étendre d'eau, jeter sur filtre taré la gangue et les globules, dessécher à 100° et peser, puis calciner et repeser : la différence des deux poids représente le S à l'état de globules qu'on ajoute à celui dosé dans le filtrat sous forme de SO^4Ba. Si l'on peut prendre tous les globules avec une pince, il est préférable de les placer dans une capsule tarée, de les laver par décantation, sécher à 100°, peser, calciner et repeser le résidu : on a ainsi le soufre des globules par différence.

Dans le cas où on a eu recours pour l'attaque à l'a. nitrique monohydraté, il se forme souvent des dépôts abondants d'azotates métalliques très peu sol. dans l'acide concentré ; ils se redissolvent quand on reprend par l'eau acidulée d'HCl.

S'il y a beaucoup d'antimoine dans le sulfure, il peut se produire un pr. de SbOCl quand on étend d'eau pour filtrer; il est alors nécessaire d'ajouter environ 1 gr. d'a. tartrique avant d'étendre d'eau pour filtrer, mais dans ce cas SO^4Ba entraîne du tartrate de Ba, et il faut purifier le sulfate calciné par HCl qui dissout CO^3Ba formé par le tartrate, laver, recalciner et repeser.

Si le sulfure contient PbS, tout ou partie de l'SO^4H^2 formé donne SO^4Pb insol. qui reste mélangé à la gangue. On peut dissoudre aisément SO^4Pb par HCl concentré et bouillant ou par l'acétate d'amm.; mais alors le dosage d'SO^4H^2 dans le filtrat est gêné par la présence du plomb, et il est préférable de recourir à la méthode du chlore et de la potasse.

83. Attaque par le chlore et la potasse (Méthode de Rivot).

Presque tous les sulfures métalliques parfaitement porphyrisés sont attaqués rapidement à chaud par le chlore en présence d'une sol. concentrée de potasse : les métaux passent à l'état d'oxydes qui se dissolvent ou restent insol. suivant leur nature, et le soufre passe en entier dans la liq. à l'état de sulfate alcalin.

Le sulfure en poudre impalpable est mis en digestion pendant plusieurs heures dans une sol. à 10 p. 100 de potasse pure, exempte de sulfate, chauffée vers 80° dans un ballon ; on fait ensuite passer un courant un peu rapide de Cl dans la liq. alcaline chaude, jusqu'à entière transformation du sulfure (15 min. environ). La sol. doit encore contenir de l'alcali en excès quand on arrête le courant de Cl (vérifier au tournesol). La matière insol. est lavée plusieurs fois par décantation, puis jetée sur filtre et lavée à l'eau bouillante ; les eaux de décantation réunies au filtrat sont acidifiées peu à peu par HCl, et dans la sol. chaude SO^4H^2 est précipité par $BaCl^2$: le SO^4Ba doit être purifié comme on l'a vu (78 *a*), étant donnée la présence d'une grande masse de sels alcalins.

Avec certains sulfures : pyrite de fer, cuivre pyriteux, galènes pyriteuses, sulfoarséniures, etc., l'oxydation commence avec vivacité puis s'arrête parfois brusque-

ment, et l'on voit se produire une effervescence d'oxygène : il y a décomposition de l'hypochlorite alcalin en chlorure et oxygène libre qui n'agit plus sur le soufre. L'opération doit alors être recommencée différemment : on attaque le sulfure par l'E. R. qui le désagrège vite (mettre aussi peu d'E. R. que possible), étend d'eau, ajoute de la potasse en excès et chauffe. Le soufre libre se dissout rapidement et l'on fait arriver le chlore dans la sol. bouillante. Ce mode opératoire, plus rapide et plus sûr que le précédent, peut être employé dans tous les cas.

Cette méthode réussit bien même en présence de Sb et de Pb : le premier est dissous à l'état d'antimoniate de K, qui ne gêne pas, le second est précipité à l'état de PbO^2 brun. Si l'on a dû désagréger d'abord par l'E. R. et qu'il y ait beaucoup de Pb, il se forme SO^4Pb difficile à transformer ensuite en PbO^2 : il est alors nécessaire, avant de faire passer le courant de chlore, de chauffer assez longtemps avec de la potasse concentrée, additionnée de CO^3Na^2, pour transformer tout SO^4Pb en $CO^3Pb + SO^4K^2$.

La méthode de Rivot est très générale et fort exacte, mais très longue, notamment à cause de l'obligation de purifier SO^4Ba. Elle est surtout indiquée pour les minerais contenant PbS ou Sb^2S^3, ou des gangues carbonatées que l'on tient a conserver intactes et qui seraient attaquées dans la méthode à l'E. R. Elle ne peut être employée pour les minerais ayant pour gangue SO^4Ba, dont l'acide passerait à l'état de SO^4K^2 dans le traitement par $KOH + Cl$: il faut, dans ce cas, ou bien se contenter du procédé à l'E. R. ou séparer par lévigation SO^4Ba du produit de l'attaque à l'E. R. avant de faire agir $KOH + Cl$.

84. Oxydation par voie sèche.

On peut transformer le soufre des sulfures en sulfates alcalins par V. S. en fondant dans un creuset de porcelaine 1 gr. environ de la matière porphyrisée mélangée avec 8 à 10 gr. d'une mixture de 1 p. de salpêtre et 2 p. de CO^3Na^2 sec, le tout recouvert de 1 gr. de la mixture. Le creuset muni de son couvercle est chauffé sur un brûleur d'abord doucement, puis fortement jusqu'à fusion complète. Après refroidissement, on dissout dans l'eau chaude le contenu du creuset : les oxydes restent insol. (ou se dissolvent s'ils sont à fonction acide) et la sol. contient tout le soufre à l'état de sulfate alcalin. On acidule par HCl, évapore à sec pour insolubiliser la silice des gangues ou du creuset, reprend par HCl étendu et précipite par $BaCl^2$.

Les inconvénients de cette méthode sont multiples ; le creuset introduit de la silice, du plomb (s'il s'agit d'une galène) est dissous par la potasse libre, d'où impossibilité de continuer les dosages sur cette prise d'essai ; enfin ce qui est plus grave encore, on peut avoir des pertes par volatilisation du soufre, qu'on ne peut pas éviter en forçant la proportion du nitre, car on risque alors d'avoir déflagration et pertes par projections. C'est donc un procédé bien inférieur aux méthodes de V. H. et qu'on doit employer seulement dans les cas spéciaux où le minerai ne peut être désagrégé que par fusion au CO^3Na^2. C'était autrefois la méthode d'analyse industrielle des pyrites de fer, qui a été remplacée par la méthode de V. H. à l'E. R.

85. Attaque par le chlore sec (Méthode de Berzélius).

Tous les sulfures chauffés dans un courant de chlore sec sont décomposés en chlorure de soufre volatil et en chlorures métalliques vola-

tils ou fixes : on peut donc, avec un appareil convenablement disposé, recueillir dans l'eau les chlorures volatils et doser le soufre dans la solution, en même temps qu'on sépare les chlorures fixes. Cette méthode convient spécialement à des sulfures très complexes contenant As et Sb avec des métaux tels que Ag, Cu, Pb, Fe, etc., qui sont diff[t] attaqués par les acides oxydants et donnent des produits insol. dans les méthodes de V. H. (AgCl, SO^4Pb, Sb^2O^4Pb, etc.).

On fait usage de l'app. ci-après (fig, 60) ou de tout autre analogue, en évitant autant que possible l'emploi de caoutchouc vulcanisé ; on ne prendra donc que des

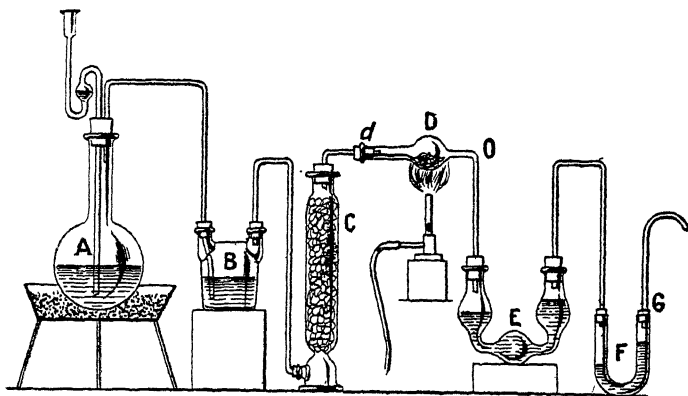



Fig. 60.

bouchons en liège et l'on réunira les bouts de tubes, aussi rapprochés que possible, par du caoutchouc noir. L'app. comprend :

A = un appareil producteur de chlore (MnO^2 + HCl p. e) ;

B = flacon à SO^4H^2 concentré, et C = éprouvette à $CaCl^2$ pour bien dessécher le chlore ;

D = tube à boule en verre vert où l'on a introduit le minerai porphyrisé pesé dans un petit tube fermé de façon à pouvoir verser la poudre dans la boule sans en répandre dans le tube *d* ;

E = récipient contenant de l'eau (ou HCl dilué avec a. tartrique, s'il y a Sb) pour recueillir les chlorures volatils ;

F = tube à eau pure pour arrêter les vapeurs de chlorures volatils ;

G = tube en caoutchouc pour évacuer le chlore, p. e. dans un ballon plein de chaux humide.

L'app. étant monté, on fait d'abord passer Cl à froid, et quand E est bien plein de chlore, on chauffe doucement la boule D ainsi que le tube O pour qu'il n'y ait pas obstruction par les chlorures volatils. On incline un peu DO pour éviter le retour en arrière des vapeurs lourdes de chlorures. Les chlorures métalliques volatils se dissolvent ; quant au chlorure de soufre, il se décompose d'abord en HCl et a. hyposulfureux avec dépôt de soufre, puis l'a. hyposulfureux donne S + SO^2 qui avec Cl forme SO^4H^2 : on a donc seulement S + SO^4H^2 + HCl.

Quand il ne se dégage plus rien que Fe^2Cl^6, on chauffe de D vers O aussi près que possible du bouchon de E pour faire descendre le chlorure du soufre. On casse le tube O avec un trait de lime au-dessus de l'anneau de chlorures, on bouche avec un caoutchouc fermé par un bout d'agitateur et on abandonne 24 h. : tous les chlorures volatils de Sb, As, Sn, Hg, Fe, etc., se dissolvent à cause de l'humidité

et on n'a plus qu'à rincer le tube O avec HCl dilué. On réunit les liq. de E et F et chauffe légèrement pour chasser le chlore : le soufre se rassemble et cristallise en se solidifiant. On le recueille sur filtre taré et on précipite SO^4H^2 dans la liq. par $BaCl^2$.

On peut continuer le dosage des métaux dans la liq., puis dans le residu fixe (Cu, Pb, Ag, Fe partiel) resté dans la boule D.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

86. Hyposulfites (Thiosulfates) : $S^2O^3M^2$.

a. **Propriétés analytiques des hyposulfites.** — Les hyposulfites se produisent par action d'SO^2 sur les polysulfures alcalins ou par oxydation lente des sulfures alcalins à l'air.

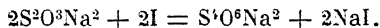
Les hyposulfites alcalins sont très sol. dans l'eau, ceux des métaux alcalino-terreux et de la série magnésienne (Mg, Zn, Fe, etc.) le sont encore, mais moins ; les autres sont insol. et ont une tendance marquée à former avec les hyposulfites alcalins des sels doubles sol. Les hyposulfites insol. en suspension dans l'eau se dédoublent facilement en sulfures et SO^4H^2 libre, surtout en chauffant :

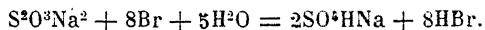
$$S^2O^3Cu^2 + H^2O = Cu^2S + SO^4H^2.$$

Traités par un acide fort (HCl p. e.), même dilué et à froid, les hyposulfites solubles sont décomposés : l'a. hyposulfureux est mis en liberté et se dédouble avec dégagement de chaleur ($+4^c,9$) en soufre qui précipite plus ou moins vite, après avoir produit une coloration jaune, et en acide sulfureux qui reste en sol. :

$$S^2O^3Na^2 + 2HCl = S + SO^2 + 2NaCl + H^2O.$$

Il en résulte que les hyposulfites solubles sont très réducteurs en liq. acide : ils décolorent MnO^4K et ramènent les sels ferriques à l'état ferreux. Ils décolorent immédiatement l'iode et l'iodure d'amidon, en donnant un iodure et un tétrathionate :

$$2S^2O^3Na^2 + 2I = S^4O^6Na^2 + 2NaI.$$

Le chlore et le brome en excès transforment les hyposulfites en sulfates en présence de l'eau :

$$S^2O^3Na^2 + 8Br + 5H^2O = 2SO^4HNa + 8HBr.$$

Avec les réactifs ci-après, les hyposulfites sol. donnent les caractères suivants :

Acides forts. — A froid, au bout de quelque temps (d'autant plus

vite que la sol. et l'acide sont plus concentrés), dépôt blanc de soufre et dégagement de SO^2 ; réaction immédiate à chaud.

$BaCl^2$. — Pr. blanc à froid se formant lentement, sol. dans beaucoup d'eau.

NO^3Ag. — Pr. blanc, sol. dans un excès d'hypo., jaunissant à froid, puis noircissant peu à peu, très vite à chaud ; la liq. contient alors SO^4H^2.

Fe^2Cl^6. — Coloration violette, disparaissant au bout de quelques instants, puis dépôt de S ; le sel ferrique est alors passé à l'état ferreux.

Permanganates et chromates. — Sont réduits immédiatement en liq. acide.

$Zn + HCl$. — Dégagement de H^2S.

Emplois comme réactifs. — On se sert constamment dans les laboratoires d'hyposulfite de soude $S^2O^3Na^2 + 5H^2O$ qu'on trouve très pur dans le commerce. Le sel cristallisé est très stable ; sa sol. aq. laisse déposer peu à peu du S en petite qté, et la sol. contient alors du sulfite.

b. **Dosage des hyposulfites.** — Ce dosage se fait par pesée et surtout par titrimétrie :

1° Dosage pondéral. — On transforme l'hyposulfite en sulfate par un réactif oxydant ($KOH + Cl$ ou Br, MnO^4K seul ou avec CO^3Na^2). La liq. alcaline est acidifiée par HCl, puis SO^4H^2 est précipité par $BaCl^2$.

100 p. de SO^4Ba correspondent à 20,59 p. de S^2O^2.
— — 24,45 p. de $S^2O^3H^2$.

2° Dosage par titrimétrie. — Se fait au moyen d'une liq. titrée d'iode ; c'est l'opération réciproque du dosage de l'iode par l'hypo. (52 *c* 1°).

87. Anhydride sulfureux : $SO^2 = 64,07$. — Sulfites.

Etat naturel. — L'anhydride sulfureux se rencontre toujours dans les gaz qui se dégagent des volcans ; il existe fréquemment dans les gaz provenant de la combustion des houilles, à cause de la pyrite que renferment celles-ci.

a. **Propriétés analytiques de l'anhydride sulfureux.** — SO^2 est un gaz incolore, d'odeur suffocante ; d = 2,264, poids du litre = 2gr,927 à 0° et 760 mm. Il est facilement liquéfiable et bout à — 8° ; on peut le conserver liquide dans des siphons à eau de Seltz, sa tension ne dépassant pas 4 atmosphères à 20° (les placer dans un local frais).

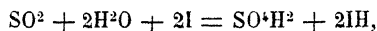
Il est très sol. dans l'eau qui en dissout 80 fois son vol. à 0° et 47 fois

à 15°. Chauffée à l'ébullition, cette solution laisse dégager peu à peu tout son gaz. SO^2 dissous rougit le tournesol bleu et fonctionne comme acide bibasique SO^3H^2 de force faible comparable à celle de CO^2, avec lequel il présente des relations d'isomorphisme dans les composés correspondants. Il est facilement absorbé par les lessives alcalines.

Il est rapidement transformé en SO^4H^2 par l'oxygène dissous ; aussi les sol. d'SO^2 doivent-elles être faites avec de l'eau bouillie et conservées dans des flacons pleins et bien bouchés.

SO^2 est un réducteur énergique : il décolore instantanément MnO^4K, réduit les sels ferriques à l'état ferreux avec une coloration rouge passagère, les chromates à l'état de sels chromiques, etc.

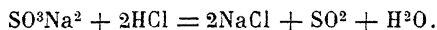
Cl, Br et I le transforment en SO^4H^2 en présence de l'eau :

$$SO^2 + 2H^2O + 2I = SO^4H^2 + 2IH,$$

ce qui permet de doser SO^2 et les sulfites par l'iode titré.

H naissant (Zn + HCl) le réduit à l'état de H^2S en sol. aq.

b. **Propriétés analytiques des sulfites.** — Il existe des sulfites neutres SO^3M^2 et des sulfites acides ou bisulfites SO^3MH. Les sulfites neutres sont généralement insol. ou peu sol. dans l'eau, sauf les alcalins et ceux de Mg et Cl ; les bisulfites alcalino-terreux sont sol.

Les acides non oxydants comme HCl les décomposent instantanément à froid en déplaçant SO^2, sans produire de dépôt de soufre, ce qui distingue les sulfites des hyposulfites :

$$SO^3Na^2 + 2HCl = 2NaCl + SO^2 + H^2O.$$

Aussi en sol. acidifiée par HCl ou SO^4H^2, les sulfites ont-ils les mêmes propriétés que la sol. d'SO^2.

Chauffés au rouge, les sulfites se décomposent en sulfate et sulfure ou bien en oxyde et SO^2. Chauffés avec du charbon, ils donnent des sulfures et quelquefois des oxydes.

Avec les réactifs ci-après, les sulfites solubles donnent les réactions suivantes :

***Acides forts** (**HCl, SO^4H^2**).* — Dégagement de SO^2 à froid, sans pr. de S.

$BaCl^2$. — Avec les sulfites neutres, pr. blanc, presque insol. dans l'eau, sol. dans HCl.

MnO^4K, CrO^3. — Réduction immédiate.

Zn + HCl. — Dégagement d'H^2S.

Emplois comme réactifs. — On se sert beaucoup en analyse de SO^2 comme réducteur, soit en sol. aq. qu'on peut préparer avec le gaz obtenu par action de SO^4H^2 sur le mercure ou le charbon (CO^2 produit avec le charbon ne gêne pas en général), soit à l'état de gaz obtenu avec des siphons d'SO^2 liquide qu'on trouve dans le commerce (SO^2 très pur provenant de l'action de SO^4H^2 sur S).

On se sert aussi comme réducteur du bisulfite de sodium qu'on trouve pur dans le commerce.

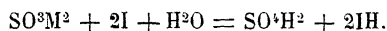
c. **Dosage de SO^2 et des sulfites solubles.** — L'anhydride sulfureux se dose dans les mélanges gazeux en l'absorbant par KOH s'il n'y a pas d'autres gaz absorbables par les alcalis. Mais le plus souvent on a à doser SO^2 dans des gaz de foyers alimentés par du combustible pyriteux, et il se trouve alors avec CO^2 ; dans ce cas on absorbe SO^2 avant CO^2 par des sol. de bichromate de K ou de MnO^4K qui n'agissent pas sur CO^2.

Pour SO en sol. ou les sulfates solubles, le dosage se fait :

1° Soit en poids, en transformant SO^2 en SO^4H^2 par KOH + Cl (ou Br), et précipitant ensuite en liq. HCl par $BaCl^2$;

100 p. de SO^4Ba correspondent à 27,45 p. de SO^2.

2° Soit volumétriquement, avec une sol. titrée d'iode, en liq. étendue et acide :

$$SO^3M^2 + 2I + H^2O = SO^4H^2 + 2IH.$$

Pour les sol. d'SO^2, le mieux, pour éviter les pertes par volatilisation ou par action oxydante de l'air, est de saturer SO^2 par CO^3KH avant de verser la liq. d'iode.

88. Acide sulfurique : $SO^4H^2 = 98,09$. — Sulfates.

Etat naturel. — SO^4H^2 existe à l'état libre dans certaines eaux descendant des volcans, dans quelques sources (Drôme, Aveyron), dans les eaux circulant dans les mines de pyrite et de houilles pyriteuses.

On trouve dans la nature de nombreux sulfates : de K, Na, Ca, Ba, Sr, etc. ; le plus répandu est le sulfate de chaux, soit anhydre (*anhydrite* = SO^4Ca), soit hydraté (*gypse* = $SO^4Ca, 2H^2O$).

a. **Propriétés analytiques de l'acide sulfurique.** — L'a. sulfurique est un liq. oléagineux, incolore s'il est pur; d = 1,842 à 15°, au maximum de concentration pour lequel il correspond à peu près à la formule $SO^4H^2 + \frac{1}{12} H^2O$ et contient 98,49 p. 100 de SO^4H^2. Il marque 66° à l'aréomètre Baumé, bout à 338°, et dégage déjà vers 250° des fumées blanches, lourdes, d'odeur caractéristique.

Concentré, il est très avide d'eau et sert à dessécher les gaz.

C'est un acide très énergique, ni réducteur, ni oxydant en général.

On emploie le plus souvent en analyse l'acide dilué ; *on doit toujours, pour obtenir l'acide étendu, verser l'acide concentré dans l'eau, et ne jamais faire l'inverse sous peine d'avoir des projections violentes*, dues à l'énorme qté de chaleur dégagée par la dilution de SO^4H^2 concentré, et qui porte instantanément la temp. de l'eau à 100° au contact de l'acide concentré.

Emploi comme réactif. — Comme SO^4H^2 est un acide très énergique et assez fixe, on s'en sert constamment en analyse. L'acide ordinaire du commerce contient de nombreuses impuretés et comme sa purification est très laborieuse, il est plus simple de prendre l'acide pur du commerce qui suffit pour la plupart des usages analytiques : il doit être incolore, ne pas précipiter par H^2S après dilution (absence de Pb), ne donner aucune trace d'As à l'app. de Marsh, ne fournir aucun dépôt quand on le sature d'SO^2 (absence de sélénium), ne pas colorer un cristal de sulfate ferreux (absence de produits nitreux).

On se sert quelquefois d'*acide fumant* (d $= 1{,}90$), mélange d'acide SO^4H^2 avec l'hydrate disulfurique $S^2O^7H^2$, facilement dissociable et produisant des vapeurs d'anhydride SO^3, donnant des fumées blanches à l'air humide.

b. **Propriétés analytiques des sulfates.** — Il existe des sulfates neutres SO^4M^2, des sulfates acides ou bisulfates SO^4MH, et en outre des pyrosulfates, des sulfates basiques, etc.

Les sulfates neutres sont tous sol. dans l'eau sauf ceux de Ba et Pb ; ceux de Sr et Ca le sont peu, celui d'Ag assez peu :

SO^4Ba	est soluble dans	400 000 p.	d'eau froide pure,
SO^4Pb	—	23 000 p.	—
SO^4Sr	—	7 000 p.	—
SO^4Ca	—	430 p.	—
SO^4Ag^2	—	200 p.	—

Ils sont encore moins sol. dans l'eau alcoolisée ; un peu moins sol. dans l'eau légèrement sulfurique ; plus sol. au contraire dans l'eau chlorhydrique ou nitrique, sauf pour SO^4Ba qui n'est pas plus sol. dans HCl très dilué que dans l'eau pure. Les bisulfates, quand ils existent, sont sol. dans l'eau.

Les sulfates neutres alcalins ou alcalino-terreux sont neutres au tournesol; les autres le rougissent, ainsi que les bisulfates.

L'action de la chaleur varie suivant le métal : les sulfates neutres alcalins on alcalino-terreux, ainsi que celui de plomb, résistent au R. V. (les sulfates alcalins se volatilisent lentement au rouge blanc) ; SO^4Mg est décomposé au rouge cerise; les sulfates de Zn, Co, Ni peuvent être chauffés au R. S. sans se décomposer. SO^4Fe se décompose au R. S. avec résidu de Fe^2O^3 anhydre cristallisé ou *colcothar* et dégagement de $SO^2 + SO^3$. Les autres sulfates sont tous décomposés au R. S. ou même plus bas. Les bisulfates alcalins ne sont décomposés qu'au

rouge en dégageant SO^4H^2 ce qui permet d'obtenir avec eux des sulfatations à haute temp. ; le bisulfate d'amm. se décompose au R. S.

Chauffés avec du charbon, les sulfates donnent généralement des sulfures, toujours si l'on ajoute CO^3Na^2.

Les sulfates insol. sont fac[t] transformés en sulfates sol. par les carbonates de K ou Na, soit par V. H., soit par V. S.

Les sulfates en sol. donnent avec les réactifs ci-après les caractères distinctifs suivants :

Acides. — Rien.

BaCl^2. — Pr. blanc de SO^4Ba ne se rassemblant bien qu'à chaud, insol. dans HCl ou NO^3H.

Acétate de plomb. — Pr. blanc, lourd, insol. dans NO^3H étendu, un peu sol. dans les acides HCl ou NO^3H bouillants ; sol. dans le tartrate d'amm., surtout rendu ammoniacal.

Baguette de charbon sodée. — Au chalumeau, formation de sulfure alcalin qui, repris par l'eau, noircit l'argent.

Emplois comme réactifs. — On emploie comme réactifs de nombreux sulfates : SO^4K^2 ; SO^4KH ; SO^4Na^2, $10H^2O$; SO^4Mg, $7H^2O$; SO^4Fe, $7H^2O$; le sulfate ferreux-amm. (sel de Mohr) SO^4Fe, SO^4Am^2, $6H^2O$; SO^4Cu, $5H^2O$, etc. Tous ces sels se trouvent très purs dans le commerce.

c. **Dosage de l'acide sulfurique libre.** — Si l'acide est seul en sol. dans l'eau pure, on opère par densimétrie (voir les tables des agendas) avec un aréomètre, ou par pesée, en ajoutant à un poids connu de sol. un excès de PbO finement pulvérisé et bien sec (*44 b*), ou plus simplement et d'une façon plus précise, par acidimétrie avec une sol. alcaline titrée et le tournesol ou l'hélianthine comme indicateur, ou enfin par précipitation au moyen de $BaCl^2$.

Si l'on a dans la sol. SO^4H^2 libre avec des sulfates, le dosage de l'acide libre ne peut être fait par aucune de ces méthodes (sauf par acidimétrie, si l'on a seulement des sulfates alcalins). Dans ce cas, on évapore la sol. à sec au B. M., puis on ajoute un mélange d'alcool absolu et d'éther dans lequel tous les sulfates neutres sont insol. tandis que SO^4H^2 y est très sol., et l'on épuise les sulfates insol. par décantation avec le même mélange, en les écrasant bien avec une baguette de verre. On ajoute de l'eau à la liq. alcoolique, fait bouillir pour expulser l'alcool et l'éther, puis on titre l'acide.

Le problème ne peut être résolu que si les sulfates présents ne sont pas hydrolysés, sans quoi l'acide du sulfate passe en partie dans l'alcool. C'est le cas des sulfates de sesquioxydes de Fe, Al, etc. : comme ils forment des aluns stables, on peut dans ce cas tourner la difficulté en ajoutant du sulfate d'amm., puis de l'alcool qui précipite l'alun ammoniacal.

d. **Dosage de l'a. sulfurique des sulfates.** — Ce dosage se fait sous

forme de SO^4Ba avec toutes les précautions déjà indiquées (78) par $BaCl^2$ à chaud en liq. HCl.

Si l'on a affaire à des sulfates insol., on commence par les transformer en sulfates alcalins par les carbonates alcalins soit par V. H., soit par V. S. (11 *a*) :

Par voie humide : on fait bouillir 1 p. du sulfate en poudre très fine avec 10 p. de CO^3Na^2 sec en sol. concentrée, et chauffe 2 h. au moins en remplaçant l'eau évaporée par de l'eau bouillante ;

Par voie sèche (plus rapide que la V. H.) : on fond au rouge en creuset de platine, pendant quelques min., 1 p. de sulfate avec 4 p. de CO^3KNa ; on reprend par l'eau bouillante et épuise sur filtre le résidu insol. par une sol. bouillante de CO^3Na^2.

Si les sulfates sont bien transformés par V. H., celle-ci est préférable parce qu'elle ne modifie pas les gangues quartzeuses ou carbonatées. Si l'on doit recourir à la V. S., il faut avoir soin d'insolubiliser, dans la liq. de sulfates alcalins obtenue, la silice des silicates alcalins formés.

89. Séparation des sulfures, hyposulfites, sulfites et sulfates.

a. **Mélanges de sels alcalins**. — Nous n'examinerons que le cas de mélanges complexes de sulfates, sulfites, hyposulfites et sulfures alcalins, se présentant dans l'analyse des cendres de varech destinées à l'extraction de l'iode, ou bien des résidus de combustion de poudre noire, ou encore des marcs de soude contenant des sels de calcium qu'on transforme aisément en sels de soude par CO^3Na^2.

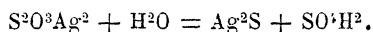
Si les liq. sont jaunes (polysulfurées), on est sûr qu'elles ne contiennent pas de sulfites, car le soufre des polysulfures, en excès sur celui des monosulfures, transforme immédiatement les sulfites en hyposulfites. Il est à noter que les liq. sont forcément neutres ou alcalines, car si p. e. on y avait versé HCl, tous les acides du soufre auraient été détruits sauf l'a. sulfurique des sulfates.

La marche à suivre pour l'analyse d'une sol. contenant un mélange de sulfures, hyposulfites, sulfites et sulfates est la suivante :

1° Dans une prise d'essai on met en suspension un excès de carbonate de cadmium fraîchement précipité et laisse digérer à froid : seul, le soufre des sulfures est précipité, on filtre et dans le résidu insol. ($CO^3Cd + CdS$) on dose le soufre à l'état de SO^4Ba après oxydation par l'E. R : on a ainsi le soufre des sulfures.

2° Le liq. filtré est amené à un vol. déterminé, qu'on divise en 3 p. égales. Sur l'une, on dose le soufre total à l'état de SO^4Ba après oxydation par KOH + Cl.

Dans la seconde, on verse NO^3Ag qui précipite tout l'hyposulfite, et le sulfite partiellement. On fait bouillir ; l'hyposulfite d'Ag se dédouble en sulfure et a. sulfurique :

$$S^2O^3Ag^2 + H^2O = Ag^2S + SO^4H^2.$$

On lave le pr. à l'amm. pour dissoudre tout le sulfite : Ag^2S est calciné en creuset de Rose dans un courant d'H et donne un poids d'Ag qui permet de calculer le soufre de l'hyposulfite d'après l'équation précédente.

Enfin, dans la 3ᵉ p., on dose SO^4H^2 en acidifiant par HCl, puis faisant bouillir dans un courant de CO^2 pour expulser SO^2 à l'abri de l'air ; on sépare le soufre précipité et on dose SO^4H^2 dans le filtrat par $BaCl^2$.

En retranchant du soufre total celui de l'hyposulfite et celui du sulfate, on obtient celui du sulfite.

SÉLÉNIUM

Se = 79,2.

Etat naturel. — Le sélénium se rencontre souvent mais en très faible proportion dans les pyrites, galènes, etc. : son minerai le plus riche est la *zorgite*, séléniure de Cu et Pb (Hartz, Rép. Argentine) d'où on l'extrait. On le retire aussi des dépôts sélénifères des chambres de plomb d'usines à acide sulfurique.

90. Propriétés analytiques et dosage du sélénium.

Le sélénium forme des séléniures, sélénites et séléniates, qui ont des propriétés absolument semblables à celles des composés correspondants du soufre.

Les séléniures alcalins, qui sont sol. dans l'eau, laissent déposer peu à peu de leurs sol. le sélénium sous forme de poudre cristalline noire, par suite de l'oxydation à l'air. Les sélénites alcalins dissous dans l'eau, ou métalliques dissous dans HCl, sont réduits par SO^2 ou les bisulfites alcalins. Les séléniates sont moins stables que les sélénites, et chauffés avec HCl concentré ils dégagent Cl en donnant des sélénites. L'a. sélénique chauffé seul avec HCl donne des pertes par volatilisation : on évite ces pertes en ajoutant un chlorure alcalin.

a. ***Recherche qualitative.*** — La recherche qualit. du sélénium se fait par V. S. et par V. H. Par V. S. on essaie le minerai au chalumeau sur le charbon ; avec F. R., il se produit un enduit brun de Se avec odeur de choux gâté ; avec F. O. on obtient un enduit blanc de SeO^2 avec coloration bleue de la flamme : l'enduit blanc rougit par le chlorure stanneux (formation de Se).

Par V. H., on dissout le minerai dans l'E. R., évapore à sec, reprend par HCl,

ajoute NaCl et fait bouillir jusqu'à plus d'odeur de Cl : on obtient ainsi une sol. de sélénite qu'on etend d'eau. Un courant d'SO^2 y précipite à froid Se sous forme de poudre rouge, noircissant a l'ébullition : on caractérise Se par sa combustion au chalumeau sur charbon. Un courant d'H^2S donne un pr. jaune de SeS^2, sol. dans Am^2S.

b. ***Dosage du sélénium.*** — Le dosage du sélénium se fait généralement a l'état de Se.

Le composé sélénié est amené à l'état de sélénite ou d'a. sélénieux dissous, par attaque à l'E. R., addition de NaCl et ébullition avec HCl concentré. On ajoute alors du sulfite de Na en excès : la liq. rougit et se trouble ; on chauffe pour réunir le dépôt de sélénium et répète le traitement au sulfite jusqu'à cessation de couleur rouge. Le sélénium est recueilli sur filtre taré, lavé, séché à 100° et pesé.

Si le minerai est un séléniure qu'on a attaqué par fusion au CO^3Na^2 seul, sans nitre, on a, après reprise par l'eau, une sol. de séléniure alcalin qu'il suffit d'abandonner à l'air pour que tout le sélénium se dépose a l'état libre : on le sèche à 100° et pèse. Si la fusion a été oxydante, on aboutit à une sol. de séléniate qu'on traite comme ci-dessus.

On peut arriver à des résultats plus précis par la méthode aux *séléniocyanates* (Oppenheim) qui s'applique aux séléniures, sélénites et séléniates. La matière est fondue avec 8 à 10 p. de KCy dans un matras traversé par un courant d'H ; on reprend par l'eau et fait bouillir quelque temps : tout le Se se dissout à l'état de CySeK. On laisse refroidir, sursature par HCl et abandonne au repos 24 h. : Se se dépose complètement : on le sèche à 100° et pèse. S'il y a du soufre et du tellure dans le minerai, ils se retrouvent en sol. avec le Se, sous forme de sulfo- et telluro-cyanure. Avant d'ajouter HCl, on fait alors passer un courant d'air qui précipite le tellure ; on acidule ensuite par HCl et recueille Se : le soufre reste en sol.

TELLURE

Te = 127,5.

Etat naturel. — Le tellure est extrêmement rare ; on le trouve soit à l'état natif, soit a l'état de tellurure de Bi, Pb, Ag, Au et plus rarement de Ni et Hg (Hongrie, Asie Mineure, Virginie, Californie, etc.).

91. Propriétés analytiques et dosage du tellure.

Les propriétés analytiques du tellure sont tout à fait semblables à celles du sélénium.

L'a. tellurique chauffé avec HCl est ramené à l'état tellureux, comme l'a. sélénique. Les tellurures alcalins dissous abandonnent Te à l'air et les tellurites sont réduits par SO^2 avec dépôt noir de Te.

a. ***Recherche qualitative.*** — Au chalumeau, les composés de tellure au F. R. sur le charbon donnent une auréole blanche (TeO^2) orangée sur les bords (TeO^3) ; en dirigeant le dard du F. O. sur l'auréole, elle disparaît en colorant la flamme en vert bleuâtre et répandant une odeur piquante de raifort. Grillés en tube ouvert, les tellurures donnent TeO^2 qui se sublime et qu'on peut fondre en une goutte transparente.

La recherche par V. H. s'effectue en attaquant le minerai par l'E. R., évaporant à sec, puis reprenant par HCl bouillant comme pour les séléniures : on a ainsi une sol. HCl de tellurite qui avec SO^2 donne un pr. noir de tellure, et avec H^2S un pr. brun de TeS^2 sol. dans Am^2S.

b. ***Dosage du tellure***. — Il n'y a guère à considérer que les tellurures naturels. Si l'on a lieu de croire qu'ils ne contiennent pas de sélénium, on dissout le minerai dans NO^3H, reprend par HCl bouillant jusqu'à plus d'odeur de Cl, puis traite à une chaleur tiède par SO^2, bouche la fiole, et laisse reposer plusieurs jours dans un endroit chaud : Te précipite complètement. On lave le pr. noir avec une sol. d'SO^2 par décantation, puis sur filtre taré qu'on sèche à 50° et pèse.

Les tellurures d'or ne sont pas attaqués par NO^3H ; il faut recourir à l'E. R. puis chasser NO^3H par HCl. On précipite d'abord l'or par SO^4Fe, puis Te par SO^2.

S'ils contiennent du sélénium, on emploie la méthode d'Oppenheim (90 *b*).

CHAPITRE VII

FAMILLE DE L'AZOTE

92. Classification et propriétés analytiques générales.

La famille de l'azote comprend l'*azote*, le *phosphore* et l'*arsenic*. Ces métalloïdes donnent des ions trivalents se combinant à 3 atomes d'H pour donner un complexe, qui peut à son tour se combiner avec 1 atome d'H pour donner un nouveau complexe fonctionnant vis-à-vis des métalloïdes comme ion positif (métallique) monovalent : ammonium NH^4, phosphonium PH^4, etc. Mais tandis que le caractère basique est bien marqué dans le groupe NH^4OH, il n'en est pas de même pour P et As, et l'azote a ainsi une place à part, tandis que le phosphore et l'arsenic ont plus d'analogies entre eux qu'avec l'azote.

Ces différences s'accentuent dans les composés oxygénés : N donne un seul acide monobasique NO^3H, tandis que P et As donnent des séries d'acide mono-, bi- et tribasiques dont les sels sont isomorphes. Enfin l'azote a moins d'affinité pour les métaux que P et As qui s'y combinent au contraire très facilement.

On rattache à l'azote : l'*argon*, l'*hélium* et les *gaz rares* de l'atmosphère dont les fonctions chimiques ne sont pas encore déterminées, et qui se rapprochent analytiquement de l'azote, seulement en raison de leur peu d'affinités chimiques.

AZOTE

N = 14,01.

Etat naturel. — L'azote existe à l'état libre dans l'air dont il forme environ les 4/5 en vol., et dans les eaux naturelles qui en contiennent en sol. Il existe à l'état de combinaison dans un grand nombre de substances naturelles : gaz ammoniac, dans l'air et les émanations volcaniques ; sels ammoniacaux dans les eaux naturelles ; nitrates de K, Na et Ca (matériaux salpêtrés, nitrate de soude du Pérou) ; matières albuminoïdes de tous les êtres vivants ; substance azotée de la houille (formée aux dépens des amides végétaux), etc.

93. Propriétés analytiques et dosage de l'azote.

L'azote est un gaz incolore et inodore ; d = 0,9672 ; poids du litre = 1gr,250 à 0° et 760 mm ; solubilité dans l'eau = 20 cmc. par litre à 0° et 760 mm. Il est surtout caractérisé par des propriétés négatives. Il n'est absorbé en qté notable au rouge que par le bore, le titane, le calcium, le magnésium et le lithium avec lesquels on peut le séparer de l'argon de l'air. Il ne se combine à l'oxygène et à l'hydrogène que sous l'influence de l'effluve électrique.

Dosage de l'azote libre. — On dose l'azote à l'état libre dans les mélanges gazeux par reste ou par différence, aucun des absorbants utilisés dans les analyses volumétriques des gaz n'ayant d'action sur lui.

Parmi les nombreux composés que forme l'azote, les seuls qu'il y ait à examiner en analyse minérale sont : l'*ammoniaque* et les acides *azotique* et *azoteux*, ainsi que leurs sels ; il convient en outre d'étudier le dosage de l'azote dans les composés organiques en vue du dosage de l'azote contenu dans la houille.

AMMONIAQUE ET SELS AMMONIACAUX

Etat naturel. — L'ammoniaque existe en petite qté dans l'eau de pluie à l'état d'azotite, azotate et carbonate ; à l'état de chlorure et sulfate dans les sols volcaniques, de sulfhydrate et carbonate dans les produits de distillation des matières organiques azotées, etc.

94. Propriétés analytiques.

a. **Propriétés analytiques de l'ammoniaque.** — L'ammoniaque (NH^3 = 17,03) est un gaz incolore, d'odeur vive ; d = 0, 597 ; poids du litre = 0gr,772 à 0° et 760 mm. ; extrêmement sol. dans l'eau : 1 lit. d'eau en dissout 1.050 lit. à 0° et 727 lit. à 15°, à la pression atmosphérique. La solution ammoniacale ordinaire a une densité de 0,922 ; elle marque 22° à l'aréomètre Baumé et renferme 194 gr. d'ammoniac NH^3 par litre. Cette sol. laisse dégagèr tout son gaz quand on l'abandonne à l'air ou qu'on la chauffe ; si elle est très étendue, cette évaporation est très lente.

Cette sol. est alcaline et fonctionne comme une base assez forte, donnant des sels neutres au tournesol avec les acides forts (hydrolyse de quelques millièmes seulement).

L'ammoniaque gazeuse ou en sol. dans l'eau se reconnaît facilement

à son odeur, à ce qu'elle bleuit le tournesol rouge et donne d'abondantes fumées blanches de sels amm. en présence de vapeurs d'acides volatils (HCl, NO^3H, a. acétique, etc.).

Emploi comme réactif. — L'ammoniaque pure du commerce doit se volatiliser sans résidu appréciable, ne pas se colorer par H^2S, ne pas précipiter par NO^3Ag après saturation par NO^3H, ne pas se colorer en neutralisant par HCl (sinon il y a des matières organiques), enfin ne pas se colorer en rose par Fe^2Cl^6 après neutralisation par HCl (sinon elle contient des dérivés d'aniline).

Pour purifier l'amm. ordinaire, on la distille avec un peu de chaux, lave le gaz avec de la potasse et recueille dans de l'eau distillée.

Les sol. concentrées d'ammoniaque absorbent l'a. carbonique de l'air, circonstance dont il faut tenir compte (p. e. dans la séparation du fer et de l'alumine d'avec la chaux) en opérant toujours comme si la sol. même fraîche contenait CO^3Am^2.

b. **Propriétés analytiques des sels ammoniacaux.** — Les sels amm. broyés à sec avec de la chaux éteinte, ou traités en sol. par la potasse et chauffés, dégagent NH^3 reconnaissable à son odeur, etc. La magnésie agit comme la potasse (sans donner d'NH^3 avec les cyanures que contient parfois la potasse ou la soude). L'ébullition prolongée des sels amm. avec l'E. R. détruit NH^3 avec dégagement d'azote.

Avec les réactifs ci-après, les sels amm. en sol. aq. donnent les caractères suivants :

H^2S, Am^2S, CO^3Na^2. — Rien.

A. hydrofluosilicique et perchlorique. — Rien (différence avec les sels de K).

Chlorure platinique. — Pr. jaune de $Am^2 PtCl^6$, semblable au pr. correspondant de K, mais un peu plus foncé. Le pr. est un peu sol. dans l'eau, surtout à chaud, à peu près insol. dans l'alcool éthéré.

Phosphomolybdate de sodium. — Pr. jaune de phosphomol. d'amm. en liq. azotique, même très étendue.

Réactif de Nessler. — Pr. jaune brun (NHg^2I + aq.) plus ou moins foncé dans les sol. neutres ou alcalines ; réaction très sensible.

Le réactif de Nessler se prépare en dissolvant 2 p. de KI dans 5 p. d'eau et ajoutant à chaud par petites portions HgI^2 tant qu'il peut s'en dissoudre : on laisse refroidir, ajoute 20 p. d'eau, filtre après repos, et à 100 cmc. du liq. on ajoute 150 cmc. de lessive de soude bien exempte de carbonate, fraîchement fondue, et dissoute dans peu d'eau ; si le liq. se trouble, on filtre.

95. Dosage de l'ammoniaque.

a. **Dosage de l'ammoniaque libre.** — S'il n'y a pas d'autre alcali en sol., on dose volumétriquement l'ammoniaque libre par l'a. sulfurique

titré ; s'il y a d'autres alcalis, on chasse NH^3 par distillation avec de la chaux ou de la magnésie, et l'on recueille dans l'acide titré en excès comme s'il s'agissait d'un sel amm. (95 *b*).

On peut aussi précipiter NH^3 par le chlorure platinique après avoir neutralisé par HCl, en opérant exactement comme pour le dosage du potassium à l'état de $PtCl^6K^2$ (151 *e*) ; mais la méthode est plus longue et moins exacte que celle par liq. titrées, le chloroplatinate d'amm. n'étant pas d'une insolubilité absolue, même dans l'alcool éthéré : l'erreur peut dépasser 1 p. 100.

100 p. de $PtCl^6Am^2$ correspondent à 7,67 p. de NH^3.

Si l'on pèse le platine après décomposition par la chaleur :

100 p. de Pt métal correspondent à 17,45 p. de NH^3.

b. **Dosage de l'ammoniaque dans les sels ammoniacaux.** — Le principe de ce dosage consiste à déplacer l'ammoniaque de son sel par un alcali, à distiller à une temp. convenable et à recevoir dans un vol. connu de sol. titrée d'a. sulfurique en excès : on apprécie l'ammoniaque en dosant la qté d'acide restée libre au moyen d'une sol. titrée d'alcali, en se servant de tournesol comme indicateur. Ce principe est utilisé, avec des modes opératoires appropriés aux différents cas de la pratique, dans les trois méthodes suivantes :

1° Méthode de Péligot par distillation à chaud dans un appareil simple convenant aux sol. contenant une qté assez forte de sel amm. ;

2° Méthode de Schlœsing, dérivant de celle de Péligot, avec un dispositif susceptible d'une très grande précision et convenant aux très petites qtés de sels amm. aussi bien qu'aux qtés importantes.

3° Appareil de Th. Schlœsing fils, spécial pour le dosage de l'amm. des terres arables et engrais, et où la distillation se fait à froid de façon à ne pas transformer en amm. l'azote des matières organiques.

Enfin, pour des traces très faibles de sels amm., on peut employer le procédé de Boussingault, basé sur l'emploi du réactif de Nessler qui, dans ce cas, donne une coloration sans pr.

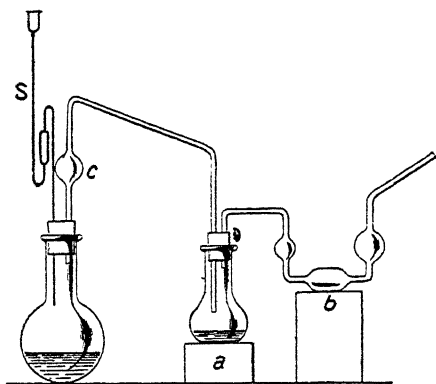
1° Méthode de Péligot. — Une qté mesurée, en poids ou en vol., de la sol. du sel amm. est mise dans un ballon (fig. 61) dont le bouchon, enduit de paraffine, porte deux tubes, l'un S pour l'introduction de l'alcali, l'autre *c* pour le dégagement de l'amm., qui se rend dans une fiole *a* suivie d'un app. à boules *b*, renfermant l'un et l'autre de l'a. sulfurique titré.

On emploie une qté d'a. sulfurique plus que suffisante pour l'amm. que l'on peut avoir à doser, p. e. 10 cmc. de liq. sulfurique N. qu'on étend de 20 à 30 cmc. d'eau et qu'on répartit entre les deux vases *a* et *b*, après les avoir additionnés de teinture de tournesol : on est sûr ainsi, si le tournesol reste rouge, qu'il y avait bien un excès d'a. sulfurique.

On introduit alors par le tube S le réactif basique destiné à déplacer l'amm.,

réactif qu'on a fait bouillir d'avance pour être sûr qu'il ne peut dégager d'amm. par lui-même. Comme la potasse est entraînable par la vapeur d'eau a l'ébullition, que la soude (non entraînable il est vrai) contient un peu de matières azotées, le mieux est d'employer un lait de chaux ou de magnésie : on doit se servir obligatoirement de magnésie s'il y a des matières organiques azotées qui ne dégagent pas d'NH^3 avec MgO. Si l'on est obligé d'employer la soude, il faut faire bouillir la lessive pendant 1 h. avant de l'introduire dans l'appareil.

Fig. 61.

On chauffe très progressivement pour que le dégagement d'NH^3 soit très lent : on doit s'arrêter seulement lorsque la boule *c* est très chaude et qu'une certaine qté de vapeur (20 gouttes) s'est condensée dans la fiole *a*.

On réunit les liq. des récipients *a* et *b* qu'on lave, et l'on détermine l'excès d'a. sulfurique non saturé au moyen d'une liq. titrée d'NH^3 (demi-normale p. e.).

2° *Méthode de Schlœsing par distillation à chaud.* — L'app. se compose (fig. 62) d'un ballon en verre A, d'1 litre environ, à col légèrement recourbé et un peu effilé, relié par un caoutchouc épais *c* à un serpentin ascendant S en verre terminé par un tube vertical en étain *e*, entouré par un manchon *m* en verre à circulation continue d'eau froide. Le tube *e* débouche dans un tube à entonnoir *f* auquel il est relié par un bouchon en caoutchouc bien ajusté.

L'extrémité du tube *f* est effilée et plonge très légèrement dans une sol. titrée d'a. sulfurique, de vol. connu, en excès, placé au début de l'opération dans la fiole *b* : s'il y a absorption de liq. dans le tube *f*, le renflement l'arrête.

La sol. aq. ammoniacale est placée dans le ballon A avec un excès de chaux éteinte ou de magnésie récemment calcinée, puis on ajuste le caoutchouc C, on fait circuler l'eau dans le manchon *m* et l'on porte la sol. à l'ébullition sur un fourneau à gaz. L'amm. se dégage avec de l'eau qui se condense dans le serpentin S et retourne dans le ballon A, tandis que NH^3 gazeux arrive dans les tubes *e* et *f* et est absorbé par la sol. sulfurique.

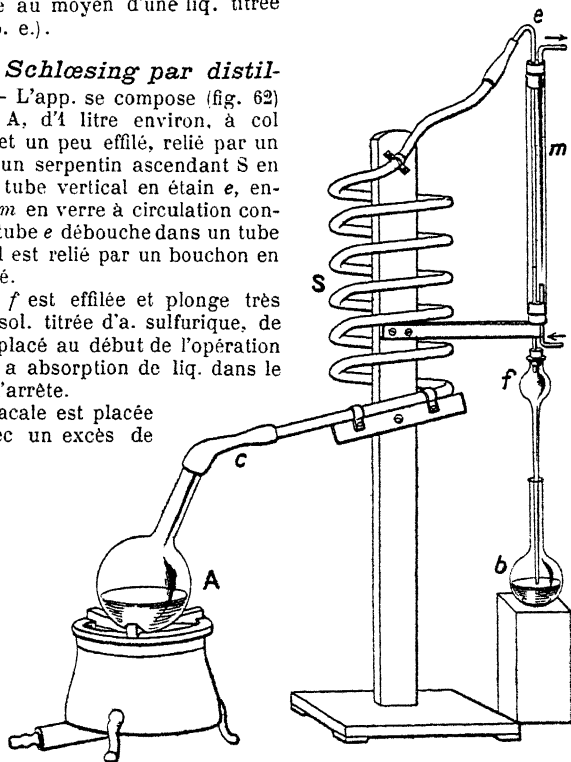



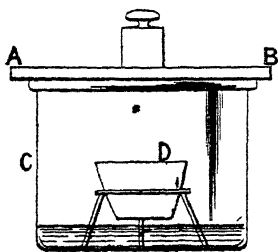
Fig. 62.

Le dégagement de NH^3 est complet lorsque le haut du tube d'étain *e* commence à devenir très chaud et qu'il s'est écoulé une vingtaine de gouttes d'eau condensée par l'orifice du tube *e*.

Pour les analyses très précises on remplace le tube en verre S par un tube en étain, et le tube *e* par un tube en platine, pour éviter l'action de l'eau sur les alcalis du verre et les impuretés de l'étain.

Si la sol. contient des matières organiques et mousse, on peut ajouter de l'alcool au liquide avant la distillation.

Fig. 63.

Il est nécessaire que l'ébullition soit très vive pour que le dégagement d'NH^3 soit complet.

3° Appareil Th. Schlœsing par dégagement d'NH^3 à froid. — La matière mélangée avec de la chaux éteinte ou un lait de chaux est placée dans un cristallisoir C (fig. 63) à bords rodés pouvant être fermé exactement par un plan de verre AB. On place sur un trépied en verre une petite capsule D contenant un vol. connu d'a. sulfurique titré en excès. On suiffe le rebord du cristallisoir qu'on recouvre du plan de verre, en le chargeant de poids pour qu'il applique complètement sur le rebord, et on abandonne l'app. à lui-même pendant plusieurs jours L'ammoniaque est absorbée au fur et à mesure de son dégagement par la sol. sulfurique. On peut compter sur l'absorption de 0gr,1 d'NH^3 par 24 h.

4° Dosage colorimétrique (méthode de Boussingault). — Pour des teneurs en NH^3 très faibles (eaux douces ou minérales) on peut le doser avec le réactif de Nessler (94 *b*), en opérant par comparaison avec 100 cmc. d'eau additionnée de 1 mgr. de NH^3 et de 2 cmc. de réactif de Nessler. On peut au besoin concentrer NH^3 par distillation sur de la chaux en recueillant les 2/5 de l'eau. La méthode est peu précise à cause des variations de la teinte donnée par le réactif : on ne doit l'employer que pour des qtés d'NH^3 trop faibles pour être dosées par l'app. Schlœsing.

ACIDE AZOTIQUE ET AZOTATES (NITRATES)

Etat naturel. — L'a. azotique se rencontre à l'état de nitrate d'amm. dans les eaux de pluie d'orage, et de nitrates alcalins et alcalino-terreux dans les murs dits « salpêtrés », et dans les gisements de nitrate du Pérou.

96. Propriétés analytiques.

a. **Propriétés analytiques de l'acide azotique.** — L'a. azotique ou nitrique est un acide monobasique énergique, très oxydant, constamment employé en analyse minérale comme réactif, soit seul, soit en mélange avec HCl, qui dégage Cl + NOCl, formant ainsi le mélange très chlorurant qui constitue *l'eau régale*.

On emploie deux sortes d'acides : l'acide *fumant* dit *monohydraté*, et l'acide *quadrihydraté*. L'acide fumant contient un peu plus d'eau que ne comporte la formule NO^3H ; sa densité à 15° = 1,49 (la d. de l'acide monohydraté réel = 1,53). La lumière et la chaleur le décom-

posent en oxygène, eau, et NO^2 qui le rougit. Il bout à 86°, puis la temp. s'élève par suite de cette décomposition jusqu'à 123° : le liq. qui distille alors est incolore et de d = 1.42 ; il contient 58,3 p. 100 d'anhydride N^2O^5, et on l'appelle acide quadrihydraté (lequel correspondrait à 60 p. 100 d'anhydride). La concentration d'acides dilués aboutit aussi à l'acide bouillant à 123°. L'acide fumant marque 48°5 Baumé, l'acide quadrihydraté 42°5.

Emploi comme réactif. — On trouve l'acide fumant et l'acide quadrihydraté suffisamment purs dans le commerce. L'acide ordinaire contient : de l'a. sulfurique entraîné mécaniquement, et reconnaissable par $(NO^3)^2Ba$ ajouté à l'acide étendu de 5 vol. d'eau : de l'a. chlorhydrique provenant des chlorures contenus dans les nitrates, et reconnaissable par NO^3Ag ajouté à l'acide étendu de 20 vol. d'eau : parfois des traces d'acide iodique provenant des iodates que contient le salpêtre du Pérou, et qu'on reconnaît en saturant par un alcali un vol. assez grand, réduisant I^2O^5 par SO^2 en sol., faisant bouillir pour chasser SO^2, puis ajoutant un peu d'azotite de Na et d'a. sulfurique avec empois d'amidon qui est coloré en bleu par l'iode produit.

Pour obtenir l'acide pur avec de l'acide impur, on étend de 1/2 vol. d'eau, ajoute de l'azotate de Pb desséché, laisse déposer $PbCl^2$ et SO^4Pb insol., puis distille le liq. clair sans aller jusqu'au bout pour ne pas décomposer les chlorure et iodate de Pb dissous.

b. **Propriétés analytiques des azotates.** — Tous les nitrates neutres sont sol. dans l'eau, beaucoup moins dans l'a. azotique qui en précipite plusieurs (Ba, Pb, etc.) de leurs sol. saturées. Les nitrates basiques sont souvent insol. (Cu, p. e.).

Ils sont décomposables par la chaleur : les azotates alcalins en azotite et oxygène, puis en oxyde, N et O ; les autres, en oxydes, NO^2 et O. Ce sont par suite des oxydants énergiques. Ils sont décomposés à chaud par les a. sulfurique et chlorhydrique concentrés.

Avec les réactifs ci-après, leurs sol. donnent les caractères suivants :

SO^4H^2. — A froid, rien ; à chaud, dégagement de vapeurs acides : si l'on ajoute à ce moment de la tournure de cuivre et que la sol. de nitrate soit concentrée, il se dégage des vapeurs rutilantes.

$BaCl^2$. — Rien.

H^2S. — Si la liq. est concentrée et additionnée de SO^4H^2, on a un dépôt de soufre ; rien en liq. étendue.

Sulfate ferreux et SO^4H^2. — A froid, formation de SO^4Fe, NO brun foncé ou brun rosé, suivant la concentration ; c'est un caractère assez sensible, mais la coloration est détruite par la moindre élévation de temp. Le mieux est d'opérer ainsi : verser dans un tube à essai la sol. de nitrate, laisser tomber un cristal de vitriol vert, puis faire glisser le long de la paroi du tube une ou deux gouttes d'SO^4H^2 concentré, et

abandonner au repos : la coloration brune se développe à la surface de contact de l'eau et de l'acide non mélangés.

S'il y a des bromures, iodures ou des matières organiques, on peut avoir une coloration brune sans nitrates.

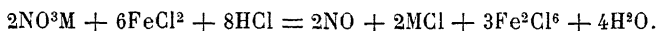
Sulfate de cinchonamine. — En sol. acide, pr. de nitrate de cinchonamine ($C^{19}H^{24}N^2O, NO^3H$) en cristaux aciculaires transparents.

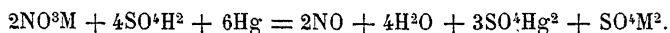
Sulfate acide de brucine. — Coloration rouge. Cette réaction se produit avec beaucoup de corps oxydants et ne peut être utilisée que dans des cas particuliers (p. e. recherche qualit. des nitrates dans les eaux potables) ; il en est de même des colorations par oxydation d'un certain nombre de corps organiques en sol. sulfurique : diphénylamine (coloration bleue), a. sulfophénique (jaune), etc.

97. Dosage de l'acide nitrique et des nitrates.

a. **Dosage de l'acide nitrique libre.** — Si l'a. nitrique libre ne contient que de l'eau, il peut être dosé par densimétrie, par acidimétrie (méthode qui peut être employée en présence des nitrates alcalins, alcalino-terreux ou d'Ag, neutres au tournesol), par évaporation à 150° en présence d'un excès de litharge desséchée, ou enfin par une des méthodes suivantes de dosage des nitrates.

b. **Dosage des nitrates.** — Il n'existe aucun procédé pondéral pratique, tous les nitrates étant plus ou moins sol. en sorte que l'on ne peut doser les nitrates que par des méthodes indirectes, dont aucune n'est parfaite, basées toutes sur la réduction de l'acide azotique par différents réactifs produisant : soit de l'ammoniaque, qu'on dose par l'un des procédés précédemment décrits, soit du bioxyde d'azote obtenu par action d'un sel ferreux suivant la réaction de Pelouze :

$$2NO^3M + 6FeCl^2 + 8HCl = 2NO + 2MCl + 3Fe^2Cl^6 + 4H^2O.$$

On peut alors soit doser par MnO^4K l'excès de sel ferreux non transformé par le nitrate (méthode de Pelouze), soit mesurer le vol. du bioxyde d'azote dégagé (méthode de Schlœsing). On peut aussi mesurer le vol. de bioxyde d'azote dégagé par l'action de l'a. sulfurique sur un nitrate en présence du mercure (méthode de Lunge) suivant l'équation :

$$2NO^3M + 4SO^4H^2 + 6Hg = 2NO + 4H^2O + 3SO^4Hg^2 + SO^4M^2.$$

Ce sont ces deux derniers procédés, généralement adoptés aujourd'hui pour le dosage des nitrates dans les salpêtres bruts, que nous allons

décrire, en ne considérant pour le procédé Schlœsing que le mode opératoire appliqué dans les essais rapides en séries. Nous indiquerons ensuite les procédés colorimétriques applicables au dosage de très faibles qtés de nitrates (p. e. dans les eaux potables).

1° Procédé Schlœsing. — On prend un ballon A de 150 cmc. muni d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous : dans l'un passe un tube à entonnoir B à robinet (ou avec caoutchouc et pince), dans l'autre, un tube à dégagement se rendant dans une cuve à eau (fig. 64). On verse dans le ballon 50 cmc. d'une sol. de $FeCl^2$ acide (obtenue en dissolvant 100 gr. de pointes de Paris dans HCl et complétant à 1 lit.) puis ajoutant à cette dissolution 40 cmc. d HCl.

On chauffe à l'ébullition pour chasser tout l'air du ballon. Quand il ne se dégage plus aucune bulle de gaz, on recouvre l'extrémité du tube à dégagement d'une éprouvette graduée de 100 cmc. pleine d'eau. On introduit alors dans le ballon en pleine ébullition un certain poids de NO^3K pur dissous dans l'eau ($0^{gr},2$ p. e.) par

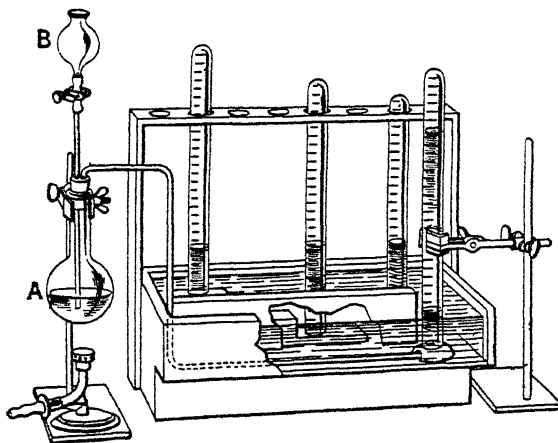



Fig. 64.

l'entonnoir B, en évitant toute entree d'air, et en entraînant le liq. par lavages répétés à l'HCl (dont on laisse un peu à la fin dans l'entonnoir pour assurer l'étanchéité, surtout si l'on emploie un caoutchouc à pince).

Le bioxyde d'azote produit est recueilli dans l'éprouvette graduée jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus que de la vapeur d'eau acide se condensant entièrement. On met l'éprouvette sur le côté de la cuve disposée à cet effet, et on recommence aussitôt exactement la même opération avec un poids égal de chaque nitrate à essayer. Le même ballon peut servir à 8 ou 10 essais semblables sans qu'il soit nécessaire de renouveler le $FeCl^2$. La cuve porte des gradins de façon à pouvoir faire aisément la lecture des vol. à la pression extérieure, sans correction pour différence de niveau d'eau.

On renouvelle l'eau de la cuve d'une façon continue, pour éviter qu'elle ne se charge de plus en plus d'HCl, ce qui modifierait la solubilité de NO et la tension de vapeur d'eau d'une éprouvette à l'autre.

Le rapport des vol. de bioxyde d'azote dégagés par chaque nitrate au vol. dégagé par NO^3K pur, représente exactement la proportion de nitrate p. 100 estimé en NO^3K, contenu dans chaque essai, la temp., la pression, l'humidité étant les mêmes dans chaque éprouvette, et l'influence de la solubilité de NO dans l'eau et de l'oxygène dissous dans celle-ci étant sensiblement la même pour tous les essais.

2° *Procédé Lunge*. — Le bioxyde d'azote produit par Hg + SO^4H^2 sur le nitrate est dégagé dans un app. spécial et recueilli dans le volumètre de Lunge (37 *b*), où son vol. permet de déduire la qté d'a. nitrique de l'essai d'après l'équation précédente. L'app. à dégagement (fig. 65) est formé de deux tubes A et B réunis par un tuyau en caoutchouc épais. Le tube B porte un entonnoir E et un tube à dégagement T pouvant être mis chacun isolément en communication avec B par le robinet à double voie R. On remplit complètement A et B de mercure, on verse en E le nitrate en sol. concentrée et on l'introduit dans B (en évitant l'introduction de toute bulle d'air), en manœuvrant convenablement le robinet R ; puis on introduit SO^4H^2 pur qui rince le robinet et sert en même temps de réactif. On agite fortement le tube B pendant quelques min. jusqu'à ce que le vol. de NO dégagé n'augmente plus ; après quoi on met le tube T en connexion avec le volumètre dans lequel on fait passer et mesure le gaz dégagé.

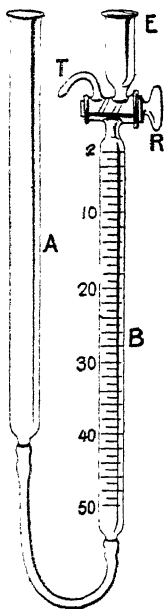



Fig. 65.

1 cmc. de NO correspond à 2mgr,417 de N^2O^5, à 2mgr,821 de NO^3H et 3mgr,804 de NO^3Na (en prenant pour densité de NO : 1.0388).

3° ***Dosage colorimétrique des nitrates*** (méthode de Grandval et Lajoux). — On a proposé un grand nombre de méthodes pour le dosage de très faibles qtés de nitrates (notamment dans les eaux potables ou minérales) que ne pourraient déceler exactement les méthodes gazométriques précédentes : oxydation et décoloration du sulfate acide d'indigo (Boussingault), coloration par oxydation de corps organiques en présence d'a. sulfurique (96 *b*), etc. L'une des méthodes les plus employées est celle de Grandval et Lajoux consistant à faire agir quelques gouttes d'acide sulfophénique (1 p. d'a. phénique pour 12 p. d'SO^4H^2) sur le résidu de l'évaporation à sec d'un certain vol. de l'eau à analyser, à étendre ensuite d'eau et à ajouter quelques gouttes d'ammoniaque : le nitrate produit avec l'a. phénique de l'a. picrique fortement coloré en jaune, ainsi que le picrate d'amm. Il suffit alors de comparer la sol. obtenue avec des sol. types de picrate d'amm. obtenues avec des qtés connues de salpêtre, toutes les sol. occupant le même vol. (50 cmc. p. e.). Les nitrites colorent en jaune trois fois moins que les nitrates en qté équivalente. (I. Pouget, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 7, 449 ; 1910).

AZOTITES (NITRITES)

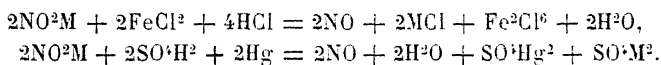
98. Propriétés analytiques et dosage des nitrites.

Les nitrites NO^2M' se produisent par décomposition pyrogénée des nitrates ; ils sont stables jusqu'au rouge pour les sels alcalins, tandis que l'a. azoteux libre se décompose à la temp. ordinaire.

Ils donnent les mêmes réactions que les azotates, notamment avec les sels ferreux et SO^4H^2, avec cette différence que, *à froid*, SO^4H^2 dégage des vapeurs rutilantes, réaction tout à fait caractéristique des azotites, et que, acidulés par SO^4H^2, ils bleuissent les sol. amidonnées de KI et décolorent le caméléon.

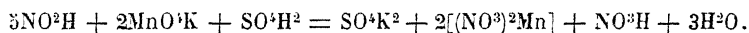
Le dosage des nitrites se fait par le procédé Schlœsing ou la méthode

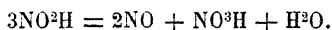
de Lunge exactement comme pour les nitrates ; les réactions en jeu sont :

$$2NO^2M + 2FeCl^2 + 4HCl = 2NO + 2MCl + Fe^2Cl^6 + 2H^2O,$$
$$2NO^2M + 2SO^4H^2 + 2Hg = 2NO + 2H^2O + SO^4Hg^2 + SO^4M^2.$$

1 cmc. de NO correspond à $1^{mmgr},701$ de N^2O^3.

Analyse d'un mélange de nitrates et nitrites. — Ce cas se présente dans l analyse des produits de décomposition pyrogénée des nitrates. On doit faire deux opérations :

1° Evaluation du bioxyde d'azote total dégagé par le procédé Schlœsing ou Lunge :
2° Titrage de l'a. azoteux par MnO^4K en liq. très étendue et froide (pas plus de $0^{gr},2$ d'a. azoteux par litre) acidifiée par SO^4H^2, suivant la réaction :

$$5NO^2H + 2MnO^4K + SO^4H^2 = SO^4K^2 + 2[(NO^3)^2Mn] + NO^3H + 3H^2O.$$

Si la liq. n'était pas très étendue, il y aurait dédoublement rapide de l'a. azoteux suivant l'équation :

$$3NO^2H = 2NO + NO^3H + H^2O.$$

AZOTE DES MATIÈRES ORGANIQUES

L'azote contenu dans les matières organiques (amines, amides, alcaloïdes, etc., azote de la houille) peut être dosé en volume par la méthode habituelle de l'analyse organique, basée sur la combustion de la matière organique par CuO. au moyen de l'app. de Dumas (119 *b*). Mais on peut aussi transformer l'azote des matières organiques, par V. S. ou V. H, en ammoniaque que l'on dose ensuite facilement par les procédés déjà vus : ce sont ces méthodes, employées généralement pour le dosage de l'azote dans les combustibles, que l'on va décrire ci-après.

a. **Procédé par voie sèche** (méthode de Will et Warrentrapp). — Toute matière organique azotée calcinée avec KOH ou NaOH dégage tout son azote à l'état de NH^3 dont l'H est emprunté à l'hydroxyde : le carbone passe à l'état de CO^2 avec l'O de l'hydroxyde, et donne un carbonate alcalin ; quant à l'hydrogène, il se dégage à l'état de gaz ou d'eau, suivant les proportions d'oxygène. L'opération est conduite de la façon suivante :

On prend un tube en verre vert de $0^m,40$ environ (fig. 66), très bien nettoyé et fermé à un bout ; on met au fond de l'oxalate de chaux pur et sec sur 2 cm. de

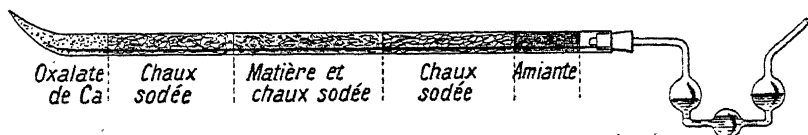



Fig. 66.

long, puis de la chaux sodée, ensuite le mélange de la matière ($0^{gr},5$ à 2 gr. suivant la teneur présumée) avec de la chaux sodée en poudre sur 15 cm. de long,

qu'on fait suivre de la chaux sodée en poudre ayant servi à laver le mortier où le mélange a été fait ; on achève de remplir avec de la chaux sodée concassée, puis on assujettit le tout avec un tampon d'amiante calcinée.

On entoure le tube d'un ruban de clinquant et on adapte un tube à boule de Péligot, ou tout autre app. équivalent, dans lequel on met un vol. connu d'a. sulfurique titré rougi au tournesol (95 *b* 1°).

Le tube ayant été placé sur une grille à combustion, on chauffe à droite puis à gauche de la matière organique, en se rapprochant peu à peu du centre de façon à avoir un dégagement régulier. Si la matière est très azotée, on ajoute du sucre pour modérer le dégagement de NH^3 qui se trouve dilué dans un gaz inerte.

Quand il ne paraît plus rien se dégager, on chauffe l'oxalate de chaux qui donne un dégagement de CO balayant tout l'appareil : on n'a plus qu'à titrer par une sol. alcaline l'a. sulfurique non saturé.

La méthode de Will et Warrentrapp est expéditive, mais donne des résultats un peu faibles à cause des pertes de NH^3 par suite de la présence fréquente de nitrate ou de peroxyde dans la chaux sodée, qui transforme NH^3 en azote et eau. On diminue cette influence par addition de matières un peu réductrices (p. e. produit de la calcination d'un mélange à p. égales d'acétate et d'hyposulfite de Na, avec 1 p. 100 de NaOH), mais on ne peut la supprimer complètement, et les résultats pour de petites teneurs en N sont souvent de 10 p. 100 trop faibles.

b. **Procédé par voie humide** (méthode de Kjeldahl). — Ce procédé est plus long, mais plus précis que le précédent, et convient particulièrement au dosage de l'azote des houilles. Il est basé sur ce que l'azote des matières organiques, chauffées longtemps avec SO^4H^2 concentré, additionné de mercure métallique ou d'HgO, est transformé en sulfate d'amm. dont on distille ensuite et dose l'NH^3 (par le procédé Schlœsing p. e.). On opère ainsi :

Dans une fiole, imparfaitement bouchée par une petite boule en verre (fig. 67), on attaque 1 gr. de matière (houille, coke) en poudre très fine par 20 cmc. d'SO^4H^2 concentré, additionné de 1 gr. de HgO jaune broyé ou de mercure. On laisse digérer à froid 15 min. puis chauffe à l'ébullition pendant 2 à 3 h., jusqu'à ce que tout soit dissous et que le liq. soit bien clair ; l'addition d'un peu d'acide de Nordhausen ou d'a. phosphorique accélère la transformation. Pour de nombreuses attaques simultanées, on emploie des grilles portant plusieurs fioles semblables à celles de la figure 67.

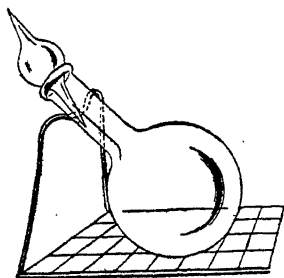



Fig. 67.

On laisse refroidir complètement, ajoute avec précaution un peu d'eau, puis 120 à 140 cmc. d'une lessive de soude pure à 30° Baumé en refroidissant constamment ; puis 35 cmc. d'une sol. de Na^2S à 40 gr. par litre pour précipiter le mercure, et un petit morceau de zinc en grenaille pour produire un dégagement régulier d'hydrogène pendant la distillation de NH^3. On adapte alors aussitôt le ballon à un serpentin Schlœsing (95 *b*) et reçoit NH^3 dans SO^4H^2 titré.

Pour le coke, on favorise la destruction du carbone en ajoutant 2 gr. de MnO^4K en poudre dans la fiole d'attaque par SO^4H^2.

Il est nécessaire de faire bouillir longtemps la lessive de soude qui doit servir à l'opération Schlœsing pour détruire les cyanures qu'elle contient souvent, et de faire un essai à blanc avec la même qté de réactifs, pour déduire l'amm. pouvant provenir de ceux-ci.

Voici des résultats comparatifs obtenus par les méthodes Will et Kjeldahl sur les mêmes houilles (Mahler) :

	PROCÉDÉ WILL	MÉTHODE KJELDAHL
	—	—
Houille de Blanzy : azote . .	1,08 p. 100	1,13 p. 100
— d'Anzin : — . .	1,10 —	1,18 —

ARGON

Ar = 39,88.

Etat naturel. — L'argon existe dans l'air, qui en contient 0,941 p. 100 en vol. et 1,3 p. 100 en poids, et en sol. dans beaucoup d'eaux minérales (Cauterets, suffioni de Toscane, etc.).

100. Propriétés analytiques et dosage de l'argon.

L'argon a des propriétés analogues à l'azote avec une activité chimique encore moindre ; densité = 1,376 (molécule monoatomique) ; poids du litre = 1gr,78 à 0° et 760 mm. La solubilité dans l'eau est de 41 cmc. par litre (double de l'azote).

On ne connaît pas encore de corps absorbant l'argon et permettant de le doser directement (sauf le charbon de noix de coco, lequel absorbe aussi l'azote). Dans les analyses volumétriques de l'air, l'argon reste avec l'azote dont il forme 1,192 p. 100 en vol. On peut le doser par différence en faisant passer l'azote dans un tube contenant un mélange de chaux vive et de magnésium, ou mieux de calcium métallique en poudre, qui absorbe complètement l'azote.

On retire l'argon du tube par un courant de CO^2 qu'on absorbe ensuite par KOH.

On caractérise l'argon par son spectre de raies dans le rouge, dont les plus brillantes sont : λ = 434,8 ! — 433,4 ! — 427,2 ! — 420,0 ! — 419,1 ! — et 415,9 !

GAZ RARES

101. Classification et recherche.

En dehors de l'argon, il existe dans l'atmosphère (W. Ramsay et R.W.-Gray, *C.R.*, **151**, 126 ; 1910) de très petites qtés des gaz suivants (à molécule monoatomique comme l'argon).

Hélium . . . . He = 3,99
Néon . . . . Ne = 20,2
Krypton . . . . . . Kr = 88,92
Xénon . . . . Xe = 130,2
Niton . . . . Nt = 222,4 (Emanation du radium).

Hélium. — L'hélium existe en sol. dans quelques eaux minérales avec l'argon (source La Raillère à Cauterets) et dans certains minéraux très rares : la clévéite, minerai d'uranium et de terres rares (à Garta près d'Arendal, en Norvège), la monazite, etc. Ces minéraux désagrégés par un acide ou chauffés, laissent dégager l'hélium gazeux : la fergusonite (niobate d'yttrium et de cérium) chauffée à 500° devient incandescente en dégageant son hélium.

L'hélium est un gaz inactif comme l'argon. On ne connaît aucun procédé de dosage, mais on peut le reconnaître au spectroscope à une raie brillante jaune ($\lambda = 587,5$!!!).

Néon, Krypton, Xénon. — Ces gaz ont été isolés par distillation fractionnée de l'air liquide (W. Ramsay et Travers) et sont caractérisés par leur spectre : le néon par une raie très brillante $\lambda = 585,27$!!! dans le jaune ; le krypton : $\lambda = 587,11$!! dans l'orangé et $\lambda = 557,04$! dans le vert ; le xénon, par de très nombreuses raies ($\lambda = 462,45$!) dans le bleu.

On peut utiliser la propriété absorbante du charbon de noix de coco pour séparer assez exactement l'argon, le krypton et le xénon du néon et de l'hélium (Moureu, cf. 47).

Niton. — C'est le premier produit de « dégradation » du radium, longtemps appelé « émanation » du radium : gaz lumineux, constituant normal de l'air atmosphérique, sol. dans l'eau, condensable en un liq. incolore à basse temp. : beaucoup d'eaux minérales (La Bourboule, Plombières, etc.) en contiennent des proportions appréciables que l'on peut mettre en évidence par des méthodes spéciales (47). Il se « dégrade » à son tour rapidement [voir Dict. Wurtz, 2e sup. t. VII, au mot : *Radioactivité*, p. 349] : la qté d'émanation du radium existant dans une eau à un moment quelconque diminue de moitié en quatre jours.

PHOSPHORE

P = 31,04.

Etat naturel. — Le phosphore se rencontre dans le règne minéral exclusivement à l'état de phosphates, très nombreux, soit simples, soit combinés à d'autres sels. Le phosphate le plus répandu est le phosphate de chaux tricalcique ou *phosphorite* $(PO^4)^2Ca^3$ amorphe, concrétionné ou en masses compactes, nodules, etc. généralement mélangé d'argile, de calcaire, d'oxyde de fer, de fluorine et de matières organiques (gisements du Lot, de Picardie, Tunisie, Floride, etc.) ; vient ensuite l'*apatite*, combinaison de phosphorite et de chlorure de calcium, avec substitution partielle de F à Cl : $3 [(PO^4)^2Ca^3] + Ca (Cl,F)$ se présentant en masses cristallines compactes, ou disséminées dans les roches (granites, syénites, etc.). Comme phosphates plus rares on rencontre : la *pyromorphite* $3[(PO^4)^2Pb^3] + PbCl^2$; la *turquoise* $P^2O^5, 3Al^2O^3 + 5H^2O$; des phosphates de Cu, Zn, etc.

Dans les produits métallurgiques, le phosphore se rencontre à l'état de phosphate dans les laitiers et les scories basiques de déphosphoration, à l'état de phosphure dans les fontes, fers et aciers, et dans certains alliages tels que les bronzes phosphoreux : le phosphore n'entre jamais que pour quelques millièmes dans ces alliages (3 p. 100 au maximum dans les fontes les plus phosphoreuses).

Enfin le phosphore existe à l'état de phosphate tricalcique dans les os des animaux et dans les cendres des végétaux, et à l'état de composé complexe dans la matière cérébrale.

102. Propriétés analytiques du phosphore et de ses composés.

Le phosphore est un réducteur énergique à cause de son affinité pour l'oxygène, le chlore, et les métaux auxquels il s'unit facilement en donnant des phosphures fusibles. Il fonctionne comme élément trivalent (PCl^3 et PH^3) on pentavalent (PCl^5 et $POCl^3$).

Les seuls composés de phosphore à considérer en analyse minérale sont : les phosphures métalliques et les acides oxygénés du phosphore, ou leurs sels, principalement les orthophosphates.

a. **Phosphures métalliques.** — Ceux de fer, cuivre, etc., que nous aurons à examiner ressemblent à des alliages et forment des solutions solides avec le métal en excès. Chauffés dans un courant de Cl, ils donnent des chlorures métalliques et PCl^5 volatil qui, reçu dans l'eau, forme $PO^4H^3 + HCl$. Grillés à l'air ou fondus avec du nitre, ils donnent des phosphates.

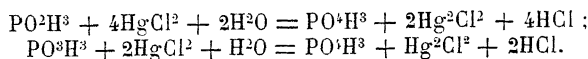
Traités par un acide non oxydant (HCl ou SO^4H^2 dilué), ils dégagent PH^3 reconnaissable à son odeur, colorant en vert la flamme de l'hydrogène, et précipitant en noir le nitrate d'Ag ; tout le P des phosphures métalliques n'est d'ailleurs pas dégagé par HCl et une partie reste en sol. Le PH^3 dégagé peut être transformé en PO^4H^3 par NO^3H, MnO^4K ou HCl bromé.

NO^3H concentré ou l'E. R. attaquent la plupart des phosphures métalliques en donnant PO^4H^3 ; s'il y a de l'étain en présence (bronzes phosphoreux p. e.) il se forme du phosphate stannique insol. dans NO^3H. Avec les fontes phosphoreuses, NO^3H ne transforme complètement P en PO^4H^3 dissous qu'en ajoutant CrO^3 ou MnO^4K qui brûlent le carbone de la fonte ; sans quoi il reste un peu d'a. phosphoreux. Le dosage du phosphore dans les phosphures métalliques sera étudié à propos des métaux qui peuvent en contenir : Fe (223), Cu (276).

b. **Hypophosphites : POH^2OM' ; Phosphites : $POH(OM')^2$.** — Ces sels ne se rencontrent jamais dans les produits minéraux naturels et ne s'obtiennent qu'en partant du P libre. Ce sont des corps très réducteurs se transformant rapidement à chaud en orthophosphates en présence d'oxydants : NO^3H, MnO^4K, etc.

Dosage des hypophosphites et phosphites. — Leur dosage peut se faire de la façon suivante (cas d'un mélange des a. hypophosphoreux et phospho-

reux sans autres bases que des alcalis). La sol. est divisée en deux parties égales; l'une est chauffée doucement avec NO^3H jusqu'à cessation des vapeurs rutilantes, et le P total transformé en PO^4H^3 est dosé comme il sera indiqué ci-après; l'autre partie est additionnée d'un grand excès d'$HgCl^2$, abandonnée 24 h. à froid, puis portée quelques h. à 40° pour achever la réduction du sublimé en calomel. Les réactions sont représentées par les équations :

$$PO^2H^3 + 4HgCl^2 + 2H^2O = PO^4H^3 + 2Hg^2Cl^2 + 4HCl\ ;$$
$$PO^3H^3 + 2HgCl^2 + H^2O = PO^4H^3 + Hg^2Cl^2 + 2HCl.$$

Le calomel Hg^2Cl^2 recueilli sur filtre taré, est pesé après lavage à l'eau froide et dessiccation à 100°; en comparant ce poids avec celui du P total on peut, avec les deux équations précédentes, déduire les poids respectifs des deux acides.

103. Acides phosphoriques et phosphates.

Il existe trois a. phosphoriques : les acides ortho-, pyro- et métaphosphorique.

L'a. orthophosphorique PO^4H^3 est tribasique et donne trois séries de sels : $PO^4M'H^2$ — $PO^4M'^2H$ et $PO^4M'^3$; son action sur les indicateurs colorés dépend essentiellement de l'indicateur (39 *b*) : la soude en présence de l'hélianthine le caractérise comme monobasique, et en présence de la phtaléine comme bibasique.

L'a. pyrophosphorique $P^2O^7H^4$ ne donne que deux séries de sels : $P^2O^7M'^2H^2$ et $P^2O^7M'^4$; cela tient à ce qu'ils résultent toujours de la combinaison de 2 mol. d'orthophosphate mono- ou dimétallique, avec élimination d'1 mol. d'eau.

L'a. métaphosphorique PO^3H étant monobasique, ne donne qu'une seule espèce de sels.

Des trois acides libres, l'a. métaphosphorique est le seul qui coagule l'albumine. Tous trois sont volatils au rouge.

a. **Orthophosphates : $PO^4M'^3$.** — Les phosphates naturels sont toujours des orthophosphates trimétalliques.

Au point de vue de leur *solubilité*, très importante en analyse : les phosphates *alcalins* sont tous sol. dans l'eau; les monométalliques sont acides au tournesol, les di-, neutres ou légèrement alcalins, les tri-, franchement alcalins. Des phosphates *alcalino-terreux*, les monométalliques sont seuls sol. dans l'eau (p. e. le superphosphate de chaux $(PO^4)^2CaH^4$); les di- et trimétalliques sont insol. dans l'eau, mais sol. dans les acides même faibles, comme l'a. acétique, qui les transforment en phosphates monométalliques. Les phosphates des autres métaux n'existent généralement qu'à l'état trimétallique : ils sont insol. dans l'eau, sol. dans les acides forts, insol. dans les acides faibles

(PO^4Fe et PO^4Al p. e. sont tout à fait insol. dans l'a. acétique étendu).

Quelques phosphates métalliques, comme ceux de Bi et d'Sn, sont insol. même dans NO^3H dilué.

Tous les phosphates sont sol. dans HCl concentré. Avec les réactifs ci-après, les orthophosphates sol. donnent les caractères distinctifs suivants :

Ammoniaque. — Ne donne aucun pr. dans les phosphates alcalins sauf s'ils sont très concentrés, le phosphate d'amm. étant peu sol. dans l'amm. ; versée dans une sol. acide de phosphate alcalino-terreux, de Fe^2O^3 ou d'Al^2O^3, l'amm. donne un pr. de phosphate trimétallique gélatineux. Ce pr. est empêché par une qté suffisante d'a. citrique (sauf pour Mg).

Am^2S. — Agit comme l'amm. sauf avec PO^4Fe qui est transformé en FeS et S insol., et PO^4Am^3 sol.

$CaCl^2$. — Pr. blanc de phosphate tricalcique et surtout dicalcique dans les sol. neutres de phosphates alcalins ; ce pr. est sol. dans HCl et l'a. acétique, assez sol. dans AmCl, très sol. dans le citrate d'amm. ; s'il est desséché à 100°, il devient insol. dans l'a. acétique, mais est toujours sol. dans HCl et NO^3H.

$MgCl^2$. — En sol. neutre de phosphate de K ou Na sans sel amm., pr. blanc de phosphate tri- et dimétallique, sol. dans les acides, insol. dans le citrate d'amm.

$MgCl^2 + AmCl + NH^3$ (mixture magnésienne). — Pr. blanc cristallin de *phosphate ammoniaco-magnésien* $PO^4MgAm, 6H^2O$, complètement insol. dans l'amm., sol. dans les acides. Le citrate et le tartrate d'amm. n'empêchent pas la pr. En liq. très étendue, le pr. se forme lentement : on accélère son dépôt par le frottement. Ce pr. convient bien aux recherches microchimiques.

Al^2Cl^6. — Pr. blanc de PO^4Al, insol. dans l'a. acétique étendu, sol. dans HCl et NO^3H ; un peu sol. dans NH^3 et les sels amm. ; empêché par le citrate d'amm.

Fe^2Cl^6. — Pr. blanc, entraînant Fe^2O^3 si le sel ferrique est en excès, auquel cas le pr. est ocreux ; ce pr. est insol. dans l'a. acétique étendu, sol. dans HCl et NO^3H. On peut précipiter ainsi dans une liq. HCl, avec un excès de sel ferrique, tout l'a. phosphorique par addition d'acétate de soude en excès. Le pr. est empêché par le citrate d'amm.

Acétate de plomb. — Pr. blanc volumineux, insol. dans l'a. acétique, sol. dans NO^3H.

NO^3Ag. — Pr. jaune clair de phosphate triargentique très sol. dans NO^3H et NH^3.

$(NO^3)^3Bi$. – Pr. blanc cristallin, dense, se rassemblant bien à l'ébullition, insol. dans l'a. nitrique étendu.

Acétate d'uranyle. — Pr. gélatineux jaune clair de $PO^4(UO^2)H$, insol. dans l'a. acétique, sol. dans HCl et NO^3H.

Réactif molybdique. — Le R. molybdique (molybdate d'amm. additionné de NO^3H en excès) donne lentement à froid, rapidement à chaud, un pr. jaune cristallin complet de phosphomolybdate d'amm. insol. dans NO^3H, très sol. dans NH^3. La réaction est très sensible, car le pr. contient très peu de phosphore (1/30 environ de P^2O^5), mais il se forme des pr. semblables avec As^2O^5 et SiO^2. Le phosphomolybdate constitue un bon caractère microchimique, avec grossissement d'au moins 300 D.

b. **Pyro- et métaphosphates.** — Ils donnent à peu près les mêmes réactions que les orthophosphates, sauf que NO^3Ag donne un pr. blanc sol. dans NO^3H ou NH^3. Comme ils sont généralement mélangés d'orthophosphates, il y a intérêt à les transformer entièrement en ortho-, soit par V.S. (calcination avec CO^3Na^2) soit par V.H. en faisant bouillir 1/2 h. au moins leurs sol. additionnées d'a. nitrique.

c. **Phosphates insolubles.** — Par fusion avec CO^3Na^2, il n'y a qu'une partie de P^2O^5 qui se transforme en phosphate de soude soluble. On réussit mieux par fusion avec 5 à 6 p. de sulfate alcalin ; mais c'est généralement par V.H. au moyen des acides forts qu'on met en dissol. les phosphates insol. L'évaporation à sec à 100°, nécessaire pour insolubiliser la silice des minerais, produit des pyrophosphates, qu'on retransforme en ortho- par ébullition prolongée de leur sol. dans les acides étendus.

Emplois comme réactifs. — On emploie le phosphate neutre de soude $PO^4Na^2H + 12H^2O$ facile à purifier par cristallisations répétés (sel efflorescent lentement), le phosphate double de Na et Am ou *sel de phosphore* PO^4NaAmH, et le métaphosphate de soude PO^3Na, qu'on trouve purs dans le commerce.

DOSAGE DU PHOSPHORE DANS LES PHOSPHATES

On n'a jamais intérêt dans les analyses minérales à doser les métaphosphates et les pyrophosphates à cet état, et on les transforme en orthophosphates : c'est donc exclusivement le dosage de l'a. orthophosphorique PO^4H^3 ou des orthophosphates que l'on a à considérer.

104. Principes des méthodes de dosage.

On a vu qu'il y a un assez grand nombre de phosphates insol. dans l'eau ou dans l'a. acétique, et l'on pourrait croire qu'il est indifférent de se servir de l'un ou l'autre des phosphates de Ca, Al, Fe, Mg, U, Pb, Ag, Bi, etc. ; or il n'en est rien pour les motifs suivants :

1° Les phosphates alcalino-terreux et ceux d'Al ou Fe n'ont pas une composition constante, soit qu'on ait des mélanges de phosphates bi- et trimétalliques (cas de Ca), soit qu'il faille un excès d'Al^2O^3 ou Fe^2O^3 pour obtenir un pr. complet, auquel cas il y a toujours entraînement de sesquioxyde en excès.

2° Les phosphates de Pb, d'Ag sont sol. dans NO^3H et ne se prêtent pas aux dosages en liq. acides ; si l'on veut neutraliser par NH^3, on précipite de l'hydrate de Pb ou l'on redissout le phosphate d'Ag.

3° Le pr. de Bi est utilisable (méthode de Chancel), mais il est gênant d'introduire un excès de métal semblable, que l'eau précipite, ce qui rend le lavage du pr. très difficile ; de plus, le pr. est incomplet s'il y a du fer dans la liq., ce qui est presque toujours le cas des phosphates naturels.

4° Le pr. avec les sels d'uranyle est très gélatineux, difficile à laver, et son emploi n'est indiqué que pour des dosages volumétriques.

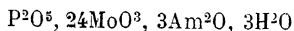
Restent donc les pr. de phosphate ammoniaco-magnésien et de phosphomolybdate d'ammoniaque, qui sont d'une insolubilité remarquable, le premier en liq. ammoniacale, le second en liq. azotique avec excès de réactif molybdique (méthode de Sonnenschein).

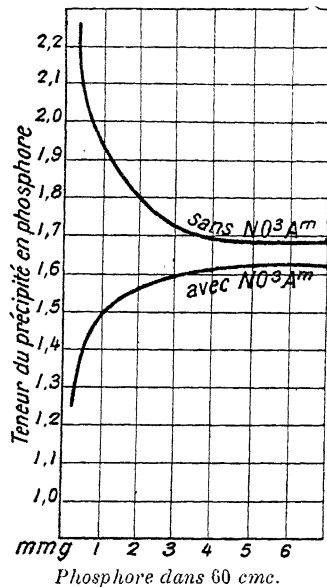
Le phosphate PO^4MgAm, $6H^2O$ est sol. dans 15000 p. d'eau froide, dans 100000 p. d'eau à AmCl, et dans 250000 p. d'eau ammoniacale au 1/4, encore moins en présence de sels de Mg, même s'il y a un excès de AmCl : grâce à cette faible solubilité dans NH^3 additionné de mixture magnésienne, on peut précipiter 1 mgr. de P^2O^5 dissous dans 1 litre ; le pr. calciné donne un pyrophosphate $P^2O^7Mg^2$ anhydre. Le fait que le phosphate d'AmMg n'est tout à fait insol. que dans une liq. amm. en rendrait l'emploi impossible dans beaucoup de cas — nombre d'oxydes étant précipités par NH^3 — si, par un heureux hasard, le citrate d'ammoniaque n'avait la propriété d'empêcher la précipitation de tous les oxydes qui se trouvent dans les phosphates naturels, excepté celle du phosphate d'AmMg, ce qui permet de précipiter l'a. phosphorique seul par la mixture magnésienne en liq. amm. de citrate d'Am.

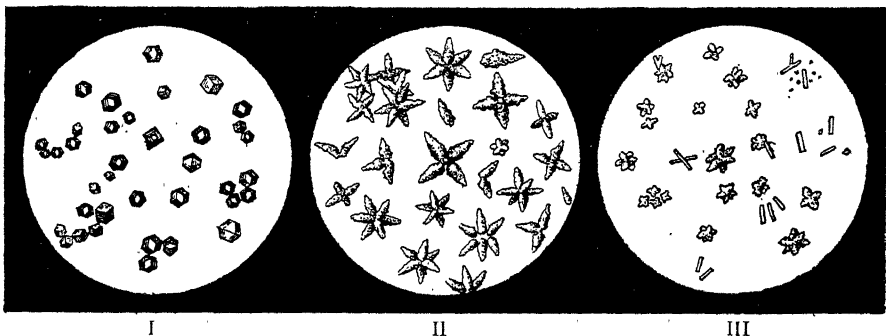
La composition du pr. varie, il est vrai, suivant le mode de précipitation : si on fait le pr. à chaud, il se produit surtout du phosphate trimagnésique et ce n'est que par digestion prolongée à froid que le pr. se transforme progressivement en PO^4AmMg. Si l'on fait le pr. à froid, il se produit surtout PO^4AmMg avec un peu de phosphate trimagnésique qu'une digestion prolongée fait disparaître ; mais là on tombe dans un autre écueil : c'est que PO^4AmMg forme fact[t] des sol. sursaturées qui ne donnent à froid la pr. complète qu'au bout d'un temps fort long. Des deux marches que l'on peut suivre, précipitation à chaud ou à froid, c'est celle à froid qui paraît donner les résultats les plus précis à la condition d'opérer en liq. très amm. et de laisser digérer au moins 16 h. (H. Lasne, *C. R.*, **127**, 62 ; 1898) : c'est la méthode la plus généralement suivie en France.

Il semblerait cependant préférable de précipiter l'a. phosphorique par le R. molybdique, puisque tous les phosphates peuvent être amenés à l'état de sol. nitrique et que dans une telle solution (débarrassée au préalable d'As et de SiO^2) il n'y a pas d'autre pr. par le R. molybdique que celui dû à P^2O^5. De plus, le phosphomolybdate pèse 30 fois plus que le P^2O^5 qu'il contient, tandis que le pyrophosphate de Mg n'en pèse même pas le double. Mais le phosphomolybdate présente plusieurs causes d'infériorité sur le phosphate d'AmMg. D'abord, son insolubilité dans les liquides éliminables par simple dessiccation (comme l'eau ammoniacale pour le phosphate d'AmMg) est beaucoup moindre que pour celui-ci : le phosphomolybdate est en effet sol. dans 35 000 p. d'eau pure, dans 2 700 p. d'eau à 1 p. 100 d'a. nitrique, et dans 10 000 p. d'eau à 5 p. 100 de nitrate d'amm. Il est encore plus sol. dans HCl et les chlorures ; ce n'est qu'en liq. contenant un excès de R. molybdique qu'il devient pratiquement insol. : on peut alors précipiter facilement $0^{mgr},5$ de P^2O^5 dans 1 litre.

Un autre inconvénient grave du phosphomolybdate, c'est que le pr. n'a pas une composition constante. On attribue généralement au pr. obtenu vers 40° et desséché à 100° la formule :

$$P^2O^5, 24MoO^3, 3Am^2O, 3H^2O$$

contenant 3,728 p. 100 de P^2O^5 anhydre ou 1,628 de phosphore. Nous avons montré (G. Chesneau, *Rev. Métal.*, **5**, 237 ; 1908) que si la précipitation est effectuée en liq. nitrique sans addition de sels amm., le pr. contient au minimum 1,69 p. 100 de P, cette teneur augmentant lorsque la concentration du P diminue par rapport à celle du R. molybdique, et que, si la pr. est effectuée en liq. nitrique additionnée de 10 p. 100 de

NO^3Am, le pr. contient au maximum 1,62 p. 100 de Pt, cette teneur diminuant lorsque la concentration diminue, par suite de l'entraînement croissant d'acide molybdique sous forme de tétramolybdate d'ammoniaque, insoluble en présence de sels ammoniacaux : c'est ce que montre le diagramme ci-contre (fig. 68).

Phosphore dans 60 *cmc.*
Fig. 68.

Cette variation de composition est en corrélation avec la forme cristalline des pr. examinés sous fort grossissement. Les pr. obtenus sans nitrate d'amm. (fig. 69, I, grossissement = 175 D) sont formés de très petits cristaux cubiques (cubes, octaèdres et surtout dodécaèdres rhomboïdaux) inactifs à la lumière polarisée, très limpides et d'un jaune d'autant plus vif qu'ils contiennent plus de phosphore. Les pr. obtenus en présence de nitrate d'amm. (fig. 69, II) ne sont plus formés de cristaux proprement dits, mais uniquement de *cristallites* en forme de trépieds représentant les arêtes du cube et se projetant dans le champ du microscope sous forme d'étoiles à 6 branches ou de croix, suivant leur orientation. Les branches de ces cristallites ont des contours arrondis et sont criblées de cassures montrant qu'elles sont formées de petits grains accolés ; elles sont très fragiles et on les désagrège aisément par agitation. La couleur de ces cristallites est d'un

I II III
Fig. 69.

jaune moins vif que celui des cristaux cubiques précédents, et d'autant plus pâle que la teneur en P diminue. Ces cristallites sont sans action sur la lumière polarisée.

Enfin, lorsque la concentration en phosphore est très faible (pr. $<$ 50 mgr.) les contours des étoiles s'empâtent et deviennent irréguliers (fig. 69, III) : de plus, on voit apparaître par place des aiguilles incolores de tétramolybdate d'ammoniaque, fortement biréfringentes...

On voit donc que le pr. de phosphomolybdate doit être envisagé non

pas comme un composé défini, mais plutôt comme un mélange d'un composé défini avec des proportions variables d'acide molybdique (ou de tétramolybdate) dépendant de la concentration de l'a. phosphorique. Ce n'est qu'en se plaçant dans des conditions rigoureusement déterminées qu'on peut obtenir des pr. à composition fixe. Aussi n'est ce que dans des cas spéciaux — notamment pour le dosage de très petites qtés de P dans des minerais ou des métaux où il y a intérêt à obtenir un pr. pesant beaucoup plus que l'élément à doser — que l'on utilise directement pour le dosage le pr. de phosphomolybdate. Le plus souvent, surtout dans les cas où le pr. de phosphomolybdate a un poids trop considérable pour être purifié aisément par lavage, on redissout le pr. dans l'ammoniaque, et reprécipite P^2O^5 seul par la mixture magnésienne sous forme de phosphate d'AmMg qui n'entraîne pas d'a. molybdique, la liq. étant ammoniacale.

C'est donc en définitive ce dernier pr. qui sert en général au dosage pondéral du phosphore en proportion notable, en se servant comme étape intermédiaire surtout du phosphomolybdate, et accessoirement des phosphates de Fe, Al, etc., qui trouvent leur emploi dans des cas spéciaux.

a. **Dosage par le phosphate ammoniaco-magnésien.** — Supposons d'abord que la liq. ne contienne aucun corps précipitable par l'amm. ou le carbonate d'amm., c'est-à-dire uniquement des phosphates alcalins ou de Mg.

A la dissolution neutre ou faiblement ammoniacale, on ajoute un peu d'AmCl, puis goutte à goutte un mélange préparé d'avance de $MgCl^2$, AmCl et NH^3 ou *mixture magnésienne* (90 gr. de $MgCl^2$ cristallisé, 140 gr. d'AmCl et 300 cmc. d'ammoniaque concentrée de $d = 0,91$, le tout dissous dans 2 lit. et filtré au bout de quelques jours de repos : 10 cmc. correspondent à 0gr,16 de P^2O^5 environ).

Il ne faut pas verser un trop grand excès de mixture, de façon que le pr. ne se forme que lentement, et soit par suite plus pur. On ajoute au bout de quelques minutes à la sol. 1/4 de son vol. d'NH^3 concentré et on laisse reposer *24 heures* au moins *à froid*, dans un vase couvert pour éviter l'évaporation d'NH^3 ; le pr. est ainsi complet et de composition bien définie. On décante alors le liq. clair sur filtre, s'assure que tout P^2O^5 est bien précipité en y ajoutant un peu d'amm. et de mixture, puis lave à froid le pr. avec un mélange de 2 vol. d'eau et 1 vol. d'ammoniaque concentrée, d'abord par décantation, puis sur filtre cinq à six fois jusqu'à ce que le liq. de lavage acidulé par NO^3H ne se trouble

plus par NO^3Ag. Le pr. n'étant pas rigoureusement insol. dans l'eau amm., il est bon de laver avec le moins de liq. possible, et de s'aider au besoin de la trompe pour le filtrage.

Il reste souvent des cristaux de PO^4AmMg adhérents aux parois des fioles. On les dissout alors dans quelques gouttes d'NO^3H étendu, ajoute NH^3 et un peu de mixture ; dans cette sol. concentrée le pr. est complet en 1/4 d'h., on verse sur filtre et relave. Il est préférable de se servir de vases largement ouverts (vases cylindriques ou grands verres à pr. froide), permettant d'enlever les cristaux adhérents aux parois avec un agitateur muni d'un bout de caoutchouc.

On dessèche à l'étuve, sépare le filtre du pr., calcine le filtre à part dans une capsule de porcelaine, et réunit les cendres au pr. que l'on peut alors calciner dans une capsule de platine : on arrive ainsi à $P^2O^7Mg^2$ dont 100 p. correspondent à 63,79 p. 100 de P^2O^5 et 27,87 p. 100 de P.

Le pyrophosphate reste souvent gris même après combustion complète du filtre : cette teinte est due à un peu de carbone enrobé dans le pyrophosphate à moitié fondu ; son poids ne dépasse guère 1/1000 du pyrophosphate et n'influe pas sur l'exactitude du dosage. On a souvent recommandé pour blanchir le pr. de traiter le pyrophosphate calciné par de l'a. azotique et de recalciner. Cette pratique est à rejeter, car l'a. azotique met en liberté de l'a. phosphorique qui se recombine lentement à la magnésie quand on recalcine, et se vaporise en partie pendant la calcination : on peut perdre ainsi jusqu'à 10 mgr. de P^2O^5 (G. C.).

b. **Dosage au citrate.** — Supposons maintenant que la liq. contienne en sol. HCl des phosphates de Ca, Mg, Al et Fe (phosphorite). Si l'on neutralisait tout d'abord par l'amm., on précipiterait tout l'a. phosphorique à l'état de phosphate insol. dans NH^3. On peut cependant obtenir le pr. de PO^4AmMg pur, en maintenant en solution les oxydes précipités par le citrate d'amm. en grand excès (103). Pour cela, on neutralise la liqueur (occupant un vol. de 100 cmc. pour 1 gr. de phosphorite) par NH^3 jusqu'à commencement de pr. qu'on redissout par de l'a. citrique en sol. concentrée (à 50 p. 100) versée goutte à goutte (on doit employer 20 gr. d'a. citrique par gramme de phosphorite avec maximum de 7 gr. par 100 cmc. de liq.). On rend légèrement ammoniacal en suivant au tournesol : la liq. reste limpide à cause du grand excès de citrate d'amm. ; il y a toujours trop peu de Mg dans les phosphates naturels pour que le pr. de PO^4AmMg correspondant à ce Mg apparaisse tout de suite. On ajoute alors goutte à goutte et en agitant constamment un grand excès de mixture magnésienne (100 cmc. par gr. de phosphate), l'excès de mixture ayant pour but de contrebalancer l'effet dissolvant du citrate : au bout de 15 min. on ajoute au liq. le quart de son vol. d'amm. et laisse reposer à froid 12 à 16 h. (le pr. prend une composi-

tion fixe plus vite avec le citrate d'amm. qu'avec AmCl seul), puis filtre et lave à l'eau amm. comme ci-dessus.

Comme il y a toujours un peu de citrate d'amm. entraîné qui noircit le pr. calciné, on doit pour des analyses précises redissoudre le pr. dans HCl, puis reprécipiter par l'amm. et un peu de mixture (sans citrate cette fois puisqu'il n'y a plus de Ca, Fe ou Al).

C'est le procédé habituel de dosage industriel de l'a. phosphorique dans les phosphates de chaux naturels : l'emploi de l'a. citrique a malheureusement l'inconvénient qu'on ne peut continuer le dosage des autres métaux, le fer excepté, sur la même prise d'essai à moins de détruire l'a. citrique par calcination au rouge, ce qui complique beaucoup l'analyse.

c. **Dosage volumétrique aux sels d'urane.** — On peut remplacer la pesée du PO^4AmMg par un dosage volumétrique aux sels d'urane, basé sur ce que, en sol. acétique, l'azotate d'uranyle donne un pr. jaune pâle de composition PO^4UO^2H (ou PO^4UO^2Am s'il y a des sels amm. en présence).

La liq. d'urane est versée goutte à goutte dans la sol. acétique bouillante du phosphate AmMg., et le terme de la réaction s'obtient à la touche en prélevant une goutte de la liq. qu'on place à côté d'une goutte de ferrocyanure de K et qui est colorée en brun rouge dès qu'il y a excès de sel d'urane. La liq. d'urane est titrée en opérant de même par rapport à une sol. de phosphate d'amm. ou de sodium de titre connu en P^2O^5 (pour le mode opératoire de cette méthode, qui ne présente pas d'avantages sur la méthode pondérale et n'est guère plus employée, voir Carnot, t. II, p. 525).

d. **Précipitation par le nitromolybdate d'ammoniaque.** — La composition du réactif molybdique à employer (et l'on a proposé de nombreuses formules) est d'une grande importance tant pour la conservation du R. que pour la pureté des pr. de phosphomolybdate à obtenir.

S'il est trop acide et contient beaucoup de MoO^3, il y a dépôt spontané à la longue de cristaux jaune citron d'a. molybdique hydraté, surtout si l'on conserve le R. dans un flacon bouché à l'émeri : le dépôt est toujours moindre en flacon simplement recouvert d'un creuset renversé et conservé dans l'obscurité. Le mieux est de ne faire le mélange d'a. molybdique et d'a. azotique que peu de temps avant d'employer le réactif. La composition suivante, de concentration moyenne et pas trop acide, se conserve plusieurs semaines sans pr. de MoO^3 jaune : faire dissoudre 100 gr. de molybdate d'ammoniaque cristallisé pur du commerce ($7MoO^3$, $3Am^2O$. $4H^2O$) bien exempt de phosphore, dans de l'eau tiède, ajouter 100 cmc. d'ammoniaque concentrée et compléter à 1 litre ; verser lentement ce liq. dans 1 litre d'a. azotique de densité 1,20 (24° Baumé) en refroidissant sous un jet d'eau, et agitant constamment pour dissoudre MoO^3 gélatineux blanc mis en liberté. Le R. chauffé à 100° ne doit donner aucun pr. jaune de phosphomolybdate et seulement un pr. blanc de tétramolybdate d'amm. (aiguilles cristallines incolores, biréfringentes).

La précipitation de P^2O^5 avec ce réactif se fait comme il suit.

Il faut que la liq. à analyser occupe un petit vol. (20 cmc. environ) et soit un peu azotique; elle peut contenir sans inconvénient une petite qté d'SO^4H^2, mais doit être absolument exempte d'HCl qui dissout le phosphomolybdate (il faut donc éliminer au besoin HCl par évaporations répétées avec NO^3H) et ne pas contenir de matières organiques qui restreignent la précipitation. On ajoute à cette sol. 1 gr. de nitrate d'ammoniaque par 5 cmc. et un très grand excès de R. molybdique : il faut au moins 6 gr. de molybdate d'amm. cristallisé, soit 120 cmc. du R. précédent, pour 0gr,1 de P^2O^5 à précipiter, et l'on ne doit pas employer moins de 50 cmc. pour 20 cmc. de liqueur à traiter. On chauffe alors dans un petit ballon à 40° ou 45° dans une étuve bien réglée, pendant 2 h. à 3 h. au bout desquelles le pr. est complet.

Il y a alors trois cas à considérer, en dehors de celui du dosage du phosphore dans les fers, fontes et aciers, qui exige certaines précautions spéciales et sera examiné au fer (223).

1° Le liq. contient moins de 10 mgr. de P^2O^5 (précipité de phosphomolybdate < 300 mgr.). Dans ce cas, le pr. contient une proportion plus ou moins grande d'a. molybdique en sus du phosphomolybdate à composition constante, et doit être purifié par redissolution dans l'ammoniaque et reprécipitation par NO^3H exactement comme pour le dosage du phosphore dans les fers, fontes et aciers (223 *a*).

2° Le liq. contient plus de 10 mgr. de P^2O^5 et moins de 0gr,05 (pr. compris entre 0gr,300 et 1gr,500), et ne renferme que des métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec très peu de fer et d'alumine (cas des phosphorites assez pures). Le pr. est alors assez pur pour pouvoir être pesé directement. On le recueille sur filtre taré (filtre Schleicher dur n° 602 retenant les pr. les plus fins) en lavant avec de l'eau pure d'abord trois fois par décantation, puis six fois sur filtre : la dernière eau de lavage ne doit produire aucune coloration brune dans le prussiate jaune très légèrement acidulé par NO^3H. Le phosphomolybdate adhère parfois fortement aux parois des fioles : il convient donc d'opérer en vases d'où l'on puisse détacher le pr. avec un agitateur muni d'un caoutchouc.

Le filtre est séché 1 h. 1/2 à 105° dans une étuve à air, puis placé dans un exsiccateur à SO^4H^2 frais (le pr. de phosphomolybdate est très hygrométrique et absorbe de l'humidité sur $CaCl^2$ desséché, ou sur SO^4H^2 un peu étendu). On le pèse dans un flacon de verre mince à large goulot bouché à l'émeri. Le pr. ainsi obtenu contient 1,62 p. 100 de phosphore et 3,71 de P^2O^5.

Il est plus simple et même plus précis d'opérer de la façon suivante : le pr. recueilli et lavé sur filtre Schleicher non taré, est dissous encore humide dans de l'ammoniaque chaude diluée au 1/4, et le liquide recueilli est évaporé à sec dans une capsule de platine tarée qui est ensuite chauffée progressivement (recouverte d'abord pour éviter les projections) jusqu'à 450° environ, soit dans un moufle réglé à cette temp., soit simplement sur la toile d'un fourneau à gaz que l'on chauffe jusqu'à ce que la toile rougisse. Le phosphomolybdate est alors transformé en 5 min. en un pyromolybdate bleu foncé (ou plutôt en un mélange d'a. phosphorique et molybdique anhydre avec un peu d'oxyde inférieur et d'azoture de Mo) à composition très constante, et non hygrométrique. La capsule, refroidie dans un exsiccateur, est pesée sans précautions spéciales : 100 p. du pyromolybdate bleu correspondent à 1,70 p. 100 de P et 3,89 p. de P^2O^5.

Il est à noter que pendant le lavage du phosphomolybdate, le pr. grimpe facilement le long des parois du filtre et un peu de pr. (jusqu'à 10 mmgr.) s'en va toujours dans les eaux de lavage. Pour des dosages précis, il est nécessaire de recueillir sur un petit filtre Schleicher après repos d'1 h., le faible pr. qui s'est rassemblé dans les eaux de lavage ; on le lave 4 ou 5 fois à l'eau pure et le dissout dans de l'amm. qu'on recueille dans une capsule de platine tarée, évapore et calcine comme précédemment.

Le pyromolybdate adhère fortement aux capsules ; on l'enlève facilement après pesée avec NH^3 ou HCl chauds.

3° Le liq. contient plus de 0gr,05 de P^2O^5. Le pr. est alors trop volumineux pour être facilement lavé ; de plus, le poids de P^2O^5 est assez fort pour que son dosage sous forme de phosphate AmMg soit précis. On décante l'eau-mère sur filtre ordinaire, sans chercher à détacher le pr. du ballon, et on lave par décantation avec de l'eau à 5 p. 100 de R. molybdique jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par addition d'NH^3 (il n'y a plus ainsi de Fe^2O^3 ou d'Al^2O^3 dans le liq. de mouillage du pr.). On dissout alors dans le ballon le pr. par un peu d'amm. (au 1/4) chaude, fait passer ce liq. sur le filtre pour dissoudre le phosphomolybdate entraîné, lave avec de l'amm. diluée chaude, et dans le filtrat on verse HCl goutte à goutte jusqu'à ce que le pr. jaune ne se redissolve plus que lentement (ce qui correspond à une sol. légèrement amm.) : on précipite P^2O^5 par la mixture magnésienne comme il a été indiqué plus haut (104 *a*).

S'il était resté des oxydes sur le filtre, on les aurait redissous par un peu d'HCl dilué chaud qu'on aurait reçu dans la sol. amm. du phosphomolybdate, et l'on aurait dû éclaircir complètement celle-ci par le citrate d'amm. avant d'ajouter la mixture magnésienne.

On ne peut continuer le dosage des autres éléments sur les filtrats du phosphomolybdate, la présence de l'a. molybdique apportant une gêne trop considérable dans la suite des opérations pour qu'il y ait intérêt à utiliser ces filtrats. On doit donc faire les autres dosages sur de nouvelles prises d'essais, en se débarrassant le cas échéant du P^2O^5 comme il sera indiqué ci-après (*f*).

e) ***Méthodes diverses.*** — On verra au dosage du phosphore dans les fontes (223 *b*) une méthode accélérée au phosphomolybdate remplaçant la pesée de celui-ci par un dosage volumétrique.

Nous mentionnerons encore la méthode volumétrique de Hirt et Steel (*Chem. News*, **2**, 113; 1905) utilisable pour des dosages industriels rapides de P^2O^5, dans les phosphorites, basée sur ce que l'a. phosphorique en sol. excl[t] sulfurique et additionnée d'alcool, donne des virages nets avec la soude : 1° en présence d'hélianthine qui le caractérise comme monobasique; 2° en présence de phtaléine et de citrate de soude, qui le caractérisent comme bibasique.

f. **Recherche et séparation de l'acide phosphorique.** — La séparation de l'a. phosphorique d'avec les autres acides : HCl, SO^4H^2, etc. ne présente pas de difficultés spéciales, l'a. phosphorique étant maintenu en sol. par les acides NO^3H ou HCl en présence desquels on précipite les acides précédents. C'est surtout la séparation de l'a. phosphorique d'avec les métaux qui présente le plus d'intérêt : elle sera examinée à propos des métaux avec lesquels l'a. phosphorique peut se trouver associé dans les minerais ou les produits métallurgiques.

D'une façon générale, la recherche qualit. de l'a. phosphorique dans un minerai ou un alliage se fait comme il suit : la sol. acide (HCl p. e.) du produit est traitée par H^2S qui précipite les métaux des deux premières classes et laisse P^2O^5 en sol. On ajoute à la liq. débarrassée d'H^2S un léger excès de Fe^2Cl^6 (il faut un peu plus de Fe^2O^3 que de P^2O^5). On rend la sol. excl[t] acétique (9 *e*) et fait bouillir : l'a. phosphorique est entièrement pr. à l'état de PO^4Fe avec tout le fer en excès à l'état d'acétate basique. Le pr. filtré est redissous par NO^3H, et on précipite P^2O^5 par le R. molybdique comme pour le dosage du phosphore dans les fontes et aciers.

ARSENIC

As = 74,96

Etat naturel. — L'arsenic se rencontre quelquefois à l'état natif, souvent à l'état de sulfures, l'un rouge, le *réalgar* As^2S^2, l'autre, jaune, l'*orpiment* As^2S^3 ; quelquefois à l'état d'arséniures métalliques de fer, nickel, cobalt : la *nickéline* NiAs ; la *smaltine* (Co, Ni, Fe) As^2, et surtout à l'état d'arsénio-sulfures de ces métaux : le *mispickel* FeAs S, la *cobaltine* (Co, Fe) As S, ainsi que d'arsénio-sulfures de Pb, Cu.

Ag, etc. Il existe plus rarement à l'état d'arsénites ou d'arséniates, provenant de la décomposition superficielle des minéraux précédents, ou d'eaux minérales ; de chloroarseniate de plomb ou *mimétèse*, etc... Il se trouve en petite qté dans beaucoup de métaux : fonte, zinc, plomb, cuivre, etc. On emploie l'a. arsénieux en verrerie, l'arséniate de plomb en agriculture (maladie de la vigne), de nombreux composés arsenicaux en médecine, etc.

105. Propriétés analytiques de l'arsenic et de ses composés.

a. **Arsenic métallique ; chlorures et sulfures d'arsenic ; arséniures.** — Par ses propriétés et celles de ses composés, l'arsenic tient exactement le milieu entre le phosphore et l'antimoine, dont son poids atomique est presque exactement la moyenne. Il forme un ion trivalent ou pentavalent qui tantôt joue le rôle d'ion métallique (dans le chlorure $AsCl^3$ ou les sulfures analogues aux composés correspondants d'antimoine ou d'étain), tantôt le rôle d'ion métalloïde dans les complexes oxygénés à fonction acide : a. arsénieux AsO^3H^3 et arsénique AsO^4H^3, analogues aux a. phosphoreux et phosphorique.

Cette dualité dans les propriétés chimiques se retrouve constamment dans les procédés analytiques où As est dosé tantôt comme un métal lourd en le précipitant par H^2S, tantôt comme un métalloïde en le précipitant, comme le phosphore, à l'état de sel dont il forme l'acide.

L'arsenic est un corps solide gris d'acier, d'aspect métallique, de d = 5,73, se volatilisant sans fondre, se combinant fac[t] à la plupart des métalloïdes (en formant p. e. $AsCl^3$ volatil) et des métaux. Il s'oxyde à l'air humide et brûle au rouge en donnant des fumées blanches d'anhydride arsénieux As^2O^3 répandant une odeur d'ail.

Il est inattaquable par HCl et SO^4H^2 dilués, tandis que NO^3H fumant ou l'E. R. le transforment en a. arsénique ; l'a. nitrique ordinaire donne surtout de l'a. arsénieux.

Les composés solubles de l'arsenic donnent tous avec l'hydrogène naissant de l'hydrogène arsénié AsH^3, gaz analogue à PH^3 décomposé par la chaleur avec dépôt d'As ; les arséniures métalliques attaquables par HCl dégagent aussi AsH^3 : c'est sur ces propriétés qu'est fondée la recherche de l'arsenic par l'app. de Marsh (106 *b* 2°).

Les combinaisons insol. des a. arsénieux ou arsénique se dissolvent dans HCl ou l'E. R. en donnant des chlorures d'As : $AsCl^3$ étant volatil, on ne peut pas concentrer à l'ébullition une sol. arsénieuse dans HCl sans perte d'As. Quand As est à l'état arsénique, la perte est moindre parce qu'il n'existe pas d'$AsCl^5$. Quand on doit évaporer à sec une sol. HCl d'un composé arsenical, il faut donc la rendre au préalable alcaline. On peut au contraire évaporer sans perte un composé arsénié

avec NO^3H fumant parce que l'a. arsénique est aussi fixe que PO^4H^3.

Les sulfures d'As (As^2S^3 et As^2S^5) sont insol. dans l'eau et dans HCl; sol. dans les alcalis. NO^3H fumant ou l'E. R. les attaque en donnant de l'a. arsénique.

Les arséniures métalliques se dissolvent en général dans l'E. R. Les composés inattaquables ainsi que l'arsenic métallique sont tranformés en arséniates alcalins sol., soit par fusion avec potasse et nitre, soit par V. H. au moyen de KOH + Cl.

L'arsenic et ses composés sont très vénéneux, et l'on doit opérer sous une hotte tirant bien, toutes les fois qu'on dégage un composé volatil d'As.

b. **Anhydride arséneux : As^2O^3; arsénites : AsO^3M^3.** — *L'anhydride arsénieux* se produit dans tout grillage de minerai arsénifère. C'est une poudre blanche cristalline volatile au R. S. sans fondre, donnant plusieurs variétés dimorphiques ($d = 3{,}660$ à $3{,}681$); très peu sol. dans l'eau : à 15°, 100 p. d'eau dissolvent $3^p{,}7$ d'acide vitreux et le tiers d'a. cristallisé. Il est beaucoup plus sol. dans HCl. Il est facilement réduit par le charbon, les cyanures alcalins, etc.; se transforme rapidement en a. arsénique par les corps oxydants (Cl, hypochlorites, etc.) : d'où son emploi en liq. titrées. On le trouve pur dans le commerce : il ne doit en tout cas laisser aucun résidu par sublimation.

Les *arsénites* alcalins sont seuls sol. dans l'eau, les autres sont peu sol. ou insol. Ils sont tous sol. dans HCl qui précipite d'abord As^2O^3, puis le redissout; fac[t] transformés par fusion avec CO^3Na^2 en arsénites alcalins sol.

Avec les réactifs ci-après, les arsénites alcalins en sol. donnent les caractères distinctifs suivants :

***Acides forts** (SO^4H^2, etc.).* — Pr. lent d'As^2O^3 en liq. concentrée; rien en liq. étendue.

H^2S. — En liq. neutre, coloration jaune due au sulfosel; pr. immédiat d'As^2S^3 jaune en liq. HCl. As^2S^3 est insol. dans HCl même concentré et bouillant (différence avec Sb); aussi un grand excès d'HCl à froid n'empêche-t-il pas la pr. par H^2S. Le pr. d'As^2S^3 est fac[t] dissous par l'amm., les alcalis, les carbonates alcalins et les sulfures alcalins.

Am^2S. — Rien en sol. neutre ou alcaline (formation de sulfosel, d'où HCl reprécipite As^2S^3).

NO^3Ag. — Pr. jaune (parfois presque blanc), sol. dans l'amm., NO^3H et l'a. acétique.

SO^4Cu. — Pr. vert pomme d'AsO^3CuH, sol. en bleu dans KOH.

MnO^4K. — Décoloration en sol. acide.

H naissant. — Formation d'AsH^3 dans l'app. de Marsh.

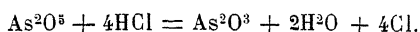
c. **Acide arsénique : AsO^4H^3 ; arséniates : AsO^4M^3.** — L'*a. arsénique* est un acide énergique comme PO^4H^3, formant les mêmes séries de sels que celui-ci : libre ou sous forme de sels, il donne les mêmes réactions que PO^4H^3 dans les mêmes conditions (formation d'arséniate amm. mg., d'arséniate ferrique et d'arsénio-molybdate d'amm. insolubles). Il s'écarte nettement de l'a. phosphorique par les propriétés suivantes :

1° Il est fac^t^ réduit à l'état d'As^2O^3 par les corps réducteurs, SO^2 p. e. ;

2° H^2S le précipite très lentement en liq. acide, au fur et à mesure qu'il le réduit à l'état d'As^2O^3, en donnant un mélange de S et As^2S^3. La réaction exige plusieurs heures à froid ; on l'accélère en chauffant à 70°, ou mieux en opérant comme il sera indiqué plus loin après réduction par SO^2 (110).

L'hydrogène naissant transforme l'a. arsénique en AsH^3, mais l'action est bien moins rapide qu'avec As^2O^3 : c'est ainsi que si l'on fait agir Zn sur de l'a. arsénique seul, il se dégage H pur, et ce n'est qu'après addition d'HCl ou SO^4H^2 qu'il se forme un peu d'AsH^3 avec H. Il est donc nécessaire de transformer l'a. arsénique en a. arsénieux pour la recherche de l'arsenic par l'app. de Marsh.

HCl réduit l'a. arsénique à l'ébullition :

$$As^2O^5 + 4HCl = As^2O^3 + 2H^2O + 4Cl.$$

Les *arséniates* sont en général isomorphes des phosphates ; on connaît des arséniates mono-, bi- et trimétalliques. Les arséniates monométalliques sont tous à réaction acide et sol. dans l'eau ; chauffés, ils donnent des pyro- et métaarséniates. Parmi les arséniates bi- et trimétalliques, les alcalins sont seuls sol. dans l'eau ; tous les arséniates sont sol. dans HCl ou NO^3H.

Avec les réactifs ci-après, les arséniates alcalins en sol. donnent les caractères distinctifs suivants :

Acides forts. — Rien.

H^2S. — Rien en liq. neutre ; pr. jaune en liq. acide, très lent à froid, plus rapide à chaud ; le pr. est insol. dans HCl, sol. dans les alcalis, leurs carbonates et leurs sulfures.

Am^2S. — Rien.

NO^3Ag. — Pr. rouge brique d'AsO^4Ag^3 en liq. neutre; le pr. est fac[t] sol. dans NO^3H étendu et dans NH^3, un peu sol. dans NO^3Am.

SO^4Cu. — Pr. bleu de AsO^4CuH en liq. neutre, sol. dans les acides.

Nitrate de Bi. — Pr. très peu sol. dans NO^3H dilué.

Mixture magnésienne. — Pr. blanc d'arséniate amm. mg. $AsO^4MgAm, 6H^2O$ exactement dans les mêmes conditions que le phosphate (103). Le pr. dissous dans NO^3H, puis additionné d'NO^3Ag et exactement neutralisé par NH^3 donne un pr. rouge brique (différence avec les phosphates). Si dans la sol. HCl de l'arséniate amm. mg. on fait passer à chaud un courant d'H^2S, on obtient à la longue un pr. jaune d'As^2S^3.

Réactif molybdique. — A chaud, pr. jaune cristallin d'arsénio-molybdate d'amm. sol. dans NH^3 : le pr. se forme plus lentement et à une temp. plus élevée que le phosphomolybdate.

Acétate d'urane. — Pr. jaune sol. dans l'a. acétique.

MnO^4K. — Rien (différence avec les arsénites).

106. Recherche qualitative de l'arsenic.

a. **Arsenic à l'état d'As^2O^3**. — Lorsqu'on a affaire à de l'a. arsénieux en certaine qté, on peut le caractériser ainsi :

Dans la pointe fermée d'un tube effilé on introduit en *a* (fig. 70) une parcelle de la matière, puis un petit fragment *b* de charbon fraîchement calciné ; on chauffe d'abord au rouge le charbon, puis l'a. arsénieux qui se volatilise, est réduit par le charbon et forme en *c* un dépôt miroitant d'As métallique. En coupant ensuite le tube entre *b* et *c* et continuant à chauffer en mettant *c* en l'air, l'arsenic se volatilise en répandant une odeur d'ail. Si l'on opérait sur de trop petites qtés, la réaction ne serait pas nette parce que l'As s'oxyderait complètement au-dessus de *b* et ne formerait pas de dépôt brun noir.

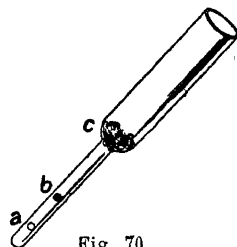



Fig. 70.

b. **Recherche de l'arsenic dans un minerai quelconque**. — On peut opérer par V. S. ou par V. H.

1° ***Recherche par voie sèche***. — Un composé arsenical quelconque (As natif, sulfures, arséniosulfures, arséniates, etc.) chauffé avec un mélange de 3 p. de CO^3Na^2 sec et de 1 p. de KCy, dégage l'arsenic à l'état métallique et si la réduction est effectuée dans un app. convenablement disposé, on peut obtenir un dépôt miroitant. On opère différemment suivant le degré d'exactitude cherché.

Essai en tube fermé. — Pour des recherches qualit. grossières, on peut se contenter de chauffer le mélange dans un tube à essai, et s'il y a une proportion notable d'As on a le dépôt brun miroitant sous forme d'anneau dans les parties froides du tube (se méfier de ce que le verre contient fréquemment un peu d'As, l'a. arsénieux étant employé comme savon de verrier ; il est bon de commencer par faire un essai à blanc avec le mélange $CO^3Na^2 + KCy$).

On peut opérer plus simplement encore avec le chalumeau, en chauffant le minerai sur le charbon avec un peu de soude en F. R. : on a ainsi l'odeur d'ail caractéristique.

Appareil de Frésénius et Babo. — La méthode est susceptible d'un très haut degré de sensibilité avec le dispositif de Frésénius et Babo, qui met à l'abri de l'As contenu dans le verre et évite toute oxydation par l'air. On fait arriver un courant

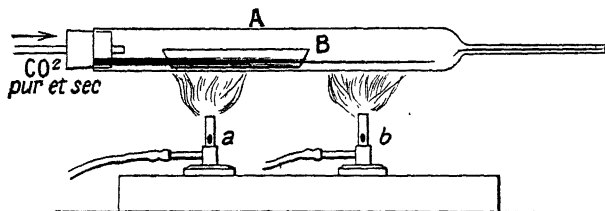



Fig. 71.

de CO^2 pur et sec dans un tube large A (fig. 71) en verre (exempt de plomb, mais pouvant contenir As) formé d'un bout de tube à analyse organique dont on étire une extrémité à la lampe. Dans ce tube est disposée une petite nacelle B en porcelaine dans laquelle on a placé 1 p. de la substance arsenicale avec 12 p. du mélange bien sec de 3 p. de CO^3Na^2 pour 1 p. de KCy.

On fait passer un courant rapide de CO^2, puis on chauffe légèrement avec une lampe à alcool tout le tube A pour bien le dessécher. On ralentit le courant de CO^2, et l'on chauffe au rouge la partie postérieure du tube avec la lampe *b*, puis la nacelle progressivement avec la lampe *a*. L'arsenic se condense dans la partie étirée du tube, restée froide. Quand le dépôt n'augmente plus, on fond la pointe puis on chasse l'arsenic dans la partie large, en chauffant. On peut ainsi obtenir un dépôt miroitant très visible avec 1/100 de milligramme d'a. arsénieux.

Le sulfure d'antimoine, ou les autres composés d'Sb, traités de cette façon, ne donnent pas de dépôt métallique miroitant, parce que Sb métallique n'est pas volatil à la temp. atteinte dans le tube : c'est là une supériorité importante sur l'app. de Marsh.

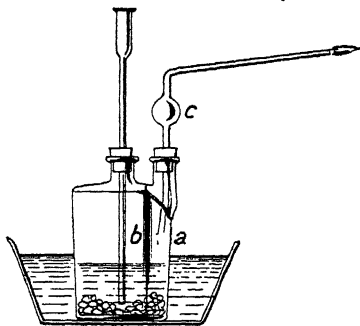
2° ***Recherche par voie humide.*** — Le principe de ce mode de recherche, le plus fréquemment employé, est le suivant : l'arsenic introduit dans un app. à hydrogène pur, sous forme de composé dissous dans HCl ou SO^4H^2, se dégage à l'état d'AsH^3, immédiatement s'il est à l'état d'As^2O^3, plus lentement s'il est à l'état d'As^2O^5 ; en allumant le jet d'H dégagé et coupant la flamme par une capsule ou un godet de porcelaine froide, l'arsenic provenant de l'AsH^3 dissocié dans la flamme se dépose sur la paroi froide en donnant des taches brun noir. On peut aussi chauffer le tube à dégagement et obtenir au delà du point chauffé un dépôt métallique miroitant sous forme d'anneau par décomposition de l'AsH^3.

Si l'on a affaire à un arsénite ou à un arséniate, on n'a qu'à le dissoudre dans SO^4H^2 ou HCl. S'il s'agit d'un arséniure complexe (mispickel, etc.) ou d'un alliage, il faut commencer par l'amener à l'état de sol. arsénieuse ou arsénique : pour cela on traite 1 gr. p. e. de matière par l'E. R., puis on ajoute $0^{gr},25$ de Fe^2O^3 dissous d'avance par HCl, porte à l'ébullition et ajoute NH^3 goutte à goutte jusqu'à léger excès : tout l'As précipite à l'état d'AsO^4Fe avec Fe^2O^3 en excès. On lave soigneusement le pr. sur filtre pour éliminer les sels amm., puis redissout sur filtre par SO^4H^2 étendu. Si l'on croit qu'il y a très peu d'As, on réduit la liq. par SO^2 (110) pour l'amener à l'état d'As^2O^3 de façon à avoir plus rapidement et plus complètement le dégagement d'As sous forme d'AsH^3. Finalement on verse la liq. dans l'app. de Marsh.

Appareil de Marsh. — L'app. de Marsh peut être disposé de plusieurs manières suivant qu'il s'agit de recherches grossières ou délicates.

1° Pour des recherches *approximatives*, on se sert d'un simple app. à hydrogène dont le tube à dégagement (fig. 72) est effilé à la pointe *a* avec une petite ouverture latérale *b* par où se dégage l'hydrogène, le liq. entraîné retombant par la pointe *a*. On peut dans une ampoule *c*, soufflée avant de tordre et d'effiler le tube, mettre du coton pour achever d'arrêter l'humidité.

Fig. 72.

Dans le flacon, on met du zinc pur et SO^4H^2 pur (exempt d'As), étendu de 5 p. d'eau et bien refroidi au préalable, pour que le dégagement d'H ne soit pas trop rapide. Si le zinc était rigoureusement exempt de métaux étrangers, le dégagement d'H serait trop lent : on ajoute alors quelques gouttes de chlorure de Pt dans l'acide pour produire un dépôt sur le zinc de particules de Pt sur lesquelles l'H se dégage assez vivement. On laisse fonctionner l'app. 1/2 heure pour bien chasser l'air, et, *après avoir recouvert le flacon d'un linge pour éviter les projections s'il y a explosion*, on allume l'hydrogène : on s'assure en coupant la flamme par une capsule qu'il n'y a pas de dépôt d'As, puis on introduit petit à petit le liq. arsénieux, en maintenant la capsule pleine d'eau froide pour éviter l'échauffement de ses parois par la flamme d'hydrogène. Il est bon de refroidir l'app. à H dans une terrine avec courant d'eau.

On peut ainsi déceler 0,2 à 0,1 mgr. d'arsenic.

2° Pour des recherches *assez précises*, on remplace la combustion de l'hydrogène par le chauffage du tube, et on opère sur du gaz bien sec. On fait passer le courant d'H dans un tube à $CaCl^2$ (fig. 73), à la suite duquel est disposé un tube en verre peu fusible, exempt de plomb et autant que possible d'As, qui a été étiré en deux ou trois points. Après fonctionnement de l'app. à blanc pendant 1/2 h. on allume l'hydrogène à la pointe *b*, et chauffe ensuite le tube en *a*, puis on introduit la sol. arsenicale. Il se produit un anneau miroitant dans la partie étranglée que l'on peut, pour plus de sûreté, refroidir constamment avec un linge sur lequel on fait goutter de l'eau. On peut chasser le dépôt dans les parties comprises entre deux étranglements, et au besoin séparer la partie renflée. On ne risque pas ainsi de manquer le dépôt sur la porcelaine trop échauffée.

3° Pour des recherches de *haute précision*, on doit observer certaines précautions

surtout s'il s'agit d'apprécier des traces d'As (millièmes de mmgr.). Avec l'app. précédent, la sensibilité de la réaction peut être en effet diminuée, comme l'a montré G. Bertrand (*Ann. Chim. analytique*, 1903, p. 361), par une trop grande dilution de l'AsH^3 dans l'hydrogène, et par l'entraînement d'air dans le flacon à H quand on introduit la liq. arsénieuse. On peut remédier à ces causes d'erreur :

a) En prenant, comme app. à hydrogène, un flacon très petit ;

b) En balayant au préalable tout l'air de l'app. par un courant de CO^2, et en employant le dispositif ci-après (fig. 74) pour l'introduction de la sol. arsénieuse :

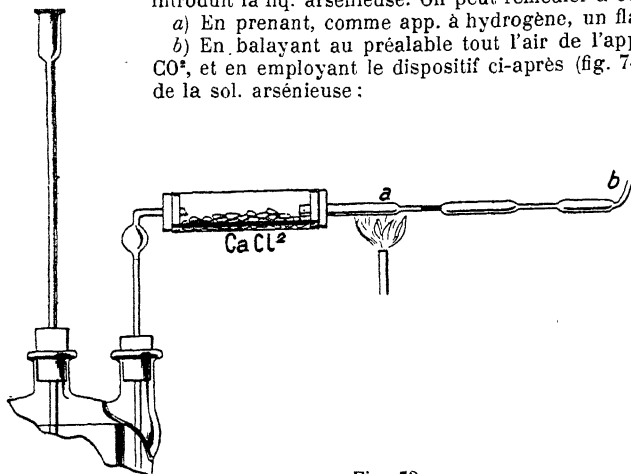
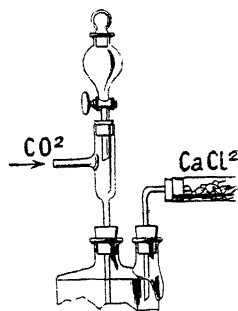



Fig. 73. Fig. 74.

c) En remplaçant le tube à étranglement *ab* de l'app. ci-dessus (fig. 73) par un tube capillaire à parois épaisses, chauffé sur une grille à gaz sur 10 cm. de longueur, et refroidi par de l'eau tombant goutte à goutte sur une bande de papier filtre enroulée autour du tube à quelques mm. au delà de la partie chauffée au R. S. On peut ainsi obtenir des anneaux visibles à partir de $^1/_{1000}$ de mmgr.

c. ***Distinction des taches d'arsenic et d'antimoine***. — Pour distinguer les taches d'arsenic de celles tout à fait semblables que donne l'antimoine, on opère comme il suit :

1° *Taches sur capsules*. — Les taches d'As se dissolvent rapidement dans les hypochlorites alcalins ; celles d'Sb restent insol. Si l'on dissout les taches par NO^3H, puis qu'on évapore à sec, neutralise par NH^3, évapore pour chasser l'excès d'NH^3, et reprenne par l'eau, la sol. donne un pr. rouge brique avec NO^3Ag si c'est de l'As, et pas de pr. si c'est de l'Sb.

2° *Anneaux*. — Les anneaux se déplacent fac^t par la chaleur, si c'est de l'As, diff^t si c'est Sb.

Si l'on a un mélange d'As et Sb (cas fréquent dans les sulfo-antimoniures) les taches ne l'indiquent pas à coup sûr, les anneaux au contraire permettent de le discerner aisément. Il suffit de faire passer un courant très lent d'H^2S bien sec sur les anneaux, en chauffant le tube doucement en sens inverse du courant gazeux : si c'est As seul, il se forme de l'As^2S^3 *jaune ;* si c'est Sb seul, il se forme Sb^2S^3 *orangé* ou *noir* (toujours noir si l'on chauffe suffisamment) ; s'il y a un mélange d'As et Sb, les deux sulfures se forment à côté l'un de l'autre, celui d'As plus volatil étant *en avant* de Sb^2S^3 plus fixe.

Si l'on fait ensuite passer dans le tube un courant d'HCl sec, à froid, As^2S^3 n'est pas modifié, tandis que Sb^2S^3 disparaît peu à peu, Sb^2S^3 s'attaquant fac^t par HCl et $SbCl^3$ étant très volatil dans le courant d'HCl ; on peut même l'entraîner dans un peu d'eau et l'y reconnaître par H^2S.

MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ARSENIC

Il y a lieu de considérer successivement les combinaisons *arsénieuses* et les combinaisons *arséniques*, puis le cas où l'on a à doser de très petites qtés d'arsenic.

107. Dosage de l'arsenic dans les composés arsénieux.

Le dosage se fait toujours en poids s'il s'agit de composés minéraux naturels mis en sol. HCl ; il peut se faire volumétriquement si l'on a à examiner des sol. ne contenant que As^2O^3 ou des arsénites alcalins.

a. **Dosage pondéral.** — Le dosage en poids se fait toujours par précipitation d'As^2S^3 pesé tel quel, ou transformé en pyroarséniate de Mg, quelquefois à l'état d'arséniate d'Ag pour des poids faibles :

100 p. de As^2S^3	correspondent à	60,91	p. d'arsenic.
100 p. de $As^2O^7Mg^2$	—	48,27	—
100 p. de AsO^4Ag^3	—	16,24	—

Précipitation à l'état d'As^2S^3. — La sol. fortement HCl et ne contenant aucun corps oxygéné pouvant agir sur H^2S, est traitée à froid par un courant d'H^2S à l'abri de l'air, puis sans désemparer, dès qu'il ne se produit plus de pr. jaune d'As^2S^3, par un courant rapide de CO^2 pendant 1 h. pour expulser complètement H^2S, et éviter la précipitation de soufre par action de l'oxygène de l'air sur H^2S dissous. Le pr., formé d'As^2S^3 pur, est recueilli sur filtre taré, lavé à l'*eau froide* (l'eau chaude favorise son oxydation à l'air et le dissout lentement sous forme d'As^2O^3), séché à 100° et pesé.

S'il y a As^2S^3 adhérant aux parois du ballon, on le dissout par NH^3 puis reprécipite par HCl.

Il est bon de vérifier que le sulfure obtenu est entièrement volatil.

Si la sol. contient des corps pouvant agir sur H^2S (NO^3H, CrO^3, Fe^2Cl^6, etc.), le pr. contient du soufre libre et le courant de CO^2 est inutile. Comme le S précipité n'est pas entièrement sol. dans CS^2, on ne peut pas s'en débarrasser complètement par ce réactif. S'il y a des qtés considérables de S précipité avec As^2S^3 (cas fréquent), on reprend le précipité (lavé sur filtre, puis réuni dans de l'eau pure en crevant le filtre et chassant par un jet de pissette) par NH^3 et refiltre pour séparer le soufre : on obtient ainsi une sol. amm. d'As^2S^3 d'où on le reprécipite avec des traces de soufre, en saturant par HCl en excès et faisant repasser quelques bulles d'H^2S. Le pr., contenant plus ou moins de S est, en tout cas, recueilli sur filtre taré, séché à 100° et pesé : d'où l'on a un poids P de As^2S^3 avec un peu de S. On détache ce que l'on peut du filtre, soit p, et c'est sur ce dernier poids qu'on opère : la qté d'As qu'on y trouvera devra être ensuite multipliée par $\frac{P}{p}$. On opère comme il suit :

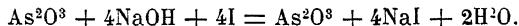
1° Si l'on croit qu'il y a moins de S que d'As, on traite le pr. *p* par KOH + Cl (83) et dose, sous forme de SO^4Ba, le soufre qu'on déduit du poids *p* : la présence d'As^2O^5 en liq. HCl ne gêne pas pour la pr. de SO^4Ba.

2° Si l'on pense qu'il y a moins d'As que de S, c'est alors l'arsenic qu'on dose directement. Pour cela on traite le pr. *p* par un grand excès de NO^3H monohydraté, à froid, en capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir, à cause des projections ; quand l'action vive est finie, on chauffe au B. M. jusqu'à dissolution complète, puis on précipite l'As^2O^5 formé à l'état d'arséniate amm. mg. comme il sera indiqué ci-après (108 *a*).

3° Si le pr. est peu abondant et ne peut pas être détaché du filtre, on opère différemment. Le pr. d'As^2S^3 encore humide est dissous sur le filtre par CO^3Am^2 (sol. fraîche). La sol. amm. est évaporée à sec dans une capsule en porcelaine et transformée comme ci-dessus en As^2O^5 par NO^3H monohydraté ; on y ajoute NO^3Ag dissous en excès, sépare au besoin AgCl s'il s'en produit, sature par NH^3 les a. azotique et sulfurique en excès, fait alors passer le liq. dans une petite capsule de porcelaine tarée et évapore à sec : il se produit un enduit rouge foncé d'arséniate tri-argentique sur les parois de la capsule. On lave par décantation à l'eau tiède qui dissout NO^3Ag et les sels amm. et laisse insol. l'arséniate d'argent (si l'eau de décantation entraîne des parcelles d'arséniate on les reçoit sur filtre, les lave à l'eau, puis les redissout avec NH^3 chaude qu'on recueille dans la capsule et évapore de nouveau à sec) : on termine en chauffant légèrement la capsule vers 300°, et pèse l'AsO^4Ag^3 produit. Les résultats sont très exacts.

Il faut au moins 8 p. de nitrate d'argent pour 1 p. d'As présumé.

b. **Dosage volumétrique**. — On peut le faire par sol. titrée d'iode (méthode de Mohr) ; c'est la réciproque du dosage de l'iode par les arsénites (52 *c* 2°) basé sur la réaction :

$$As^2O^3 + 4NaOH + 4I = As^2O^5 + 4NaI + 2H^2O.$$

Si l'on a en sol. As^2O^3 ou un arsénite alcalin., on prend un vol. de la sol. ne renfermant pas plus de 0gr,1 d'As^2O^3, neutralise au besoin par CO^3Na^2, ajoute 20 cmc. d'une sol. saturée de CO^3NaH pur, puis un peu d'empois d'amidon, et verse la sol. N/10 d'iode jusqu'à coloration bleue : 2 éq. d'iode correspondent à 1 éq. d'a. arsénieux.

108. Dosage de l'arsenic dans les composés arséniques.

On peut appliquer au dosage de l'arsenic à l'état d'a. arsénique ou d'arséniate toutes les méthodes, pondérales ou volumétriques, qui ont été proposées pour le dosage du phosphore à l'état de phosphate : on n'examinera ici que le dosage à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien, qui est le plus précis pour le dosage de qtés notables d'arsenic ; pour de faibles qtés (quelques mgr.) il est préférable d'employer la méthode ci-dessus décrite (107 *a* 3°) à l'arséniate d'argent, à cause de la légère solubilité du pr. d'arséniate AmMg.

a. **Précipitation à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien** (méthode de Levol). — La méthode est absolument semblable à celle du dosage du phosphore à l'état de phosphate AmMg : elle exige les mêmes précau-

tions et se prête à l'emploi du citrate d'amm. pour éviter la pr. des oxydes terreux, alcalino-terreux et de Fe^2O^3.

Le pr. d'arséniate AmMg est beaucoup moins insol. que celui de phosphate : il est en effet sol. dans 2 700 p. d'eau pure, dans 900 p. d'eau à AmCl, dans 15 000 p. d'eau ammoniacale, et seulement dans 33 000 p. de mixture magnésienne. Il faut donc employer de petits vol. de liq., et même tenir compte de la qté dissoute dans les eaux de lavage. Calciné, il donne du pyroarséniate $As^2O^7Mg^2$, mais si l'on chauffe brusquement, NH^3 dégagé agit comme réducteur et il y a perte d'As. On tient compte de ces circonstances en opérant comme il suit :

La méthode exigeant que tout As soit bien à l'état arsénique, il faut, en cas de doute, ajouter ClO^3K par petites portions à la sol. HCl, et laisser digérer à chaud jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur de Cl. On neutralise alors par NH^3 puis en ajoute un excès. ce qui ne doit pas produire de pr. ; s'il s'en produit, on doit redissoudre par HCl, puis ajouter de l'a. citrique et recommencer l'addition de NH^3. On verse alors la mixture magnésienne en léger excès, et laisse reposer à froid 12 h. le liq. qui doit avoir une forte odeur d'amm. Puis on décante sur petit filtre, en se servant du liq. filtré pour détacher tout le pr. du ballon, et lave avec le moins possible d'un liq. de lavage formé de 3 vol. d'eau et 1 vol. d'amm. jusqu'à ce que la filtrat additionné d'NO^3H et d'NO^3Ag ne donne plus de louche d'AgCl. On sèche à 100°, sépare le pr. du filtre, dissout le pr. adhérent au filtre par quelques gouttes d'a. azotique étendu puis un peu d'eau bouillante, reçoit le liq. dans un petit creuset de porcelaine taré, évapore à sec, rajoute le pr. et chauffe très lentement jusqu'au R. S. pour obtenir $As^2O^7Mg^2$ qu'on pèse : on évite en opérant ainsi (L. L. de Koninck) l'action réductrice du papier filtre sur l'arséniate.

S'il y a trop peu de pr. pour qu'on puisse le détacher du filtre, le mieux est alors de recueillir sur filtre taré, sécher à 105° et peser : on a alors sensiblement $AsO^4MgAm + 1/2\ H^2O$ qui contient 39,38 p. 100 d'As.

Pour des analyses très exactes, il faut compter que l'arséniate amm. magnésien passé dans le liq. de lavage représente 0,13 mgr. d'As par 10 cmc. de liq. de lavage recueilli.

109. Dosage de très faibles quantités d'arsenic.

Dans le cas où l'on a trop peu d'As pour qu'on puisse peser exactement les pr. de sulfure ou d'arséniate, on peut opérer avec l'app. de Marsh par comparaison avec des poids déterminés d'As^2O^3 en sol. HCl : en comparant les taches sur porcelaine, ou mieux les anneaux en tubes de verre, on obtient des résultats assez exacts, notamment pour les teneurs très faibles avec le dispositif de G. Bertrand (106 *b* 2°). S'il y a 1/2 à 2 mgr. d'As, on peut opérer comme suit avec l'app. de Marsh ordinaire : ou bien chauffer le tube entouré de clinquant (en cuivre pur sans arsenic, les vapeurs d'As traversant le verre chauffé) sur une rampe à gaz, détacher la partie du tube contenant l'anneau, peser, dissoudre ensuite As par l'eau de chlore, sécher et repeser ; ou bien mettre dans le tube une petite spirale de fil de cuivre pur tarée d'avance, chauffer, introduire

la sol. arsénieuse dans l'app. : tout l'As est absorbé par le cuivre dont on reprend le poids après l'opération.

Au-dessus de 2 mgr. d'As, il est préférable d'employer la méthode à l'arséniate d'argent (107 *a* 3°) qui pèse 6 fois plus que l'As qu'il contient.

110. Séparation et dosage de l'arsenic dans les minéraux.

Les minerais de l'arsenic sont généralement attaquables par l'E. R. qu'on doit faire agir au-dessous du point d'ébullition pour éviter les pertes par volatilisation d'$AsCl^3$. Le liq. séparé de la gangue par filtration est traité par un courant de SO^2 à froid pour réduire l'a. arsénique à l'état arsénieux et détruire l'a. azotique. On élève ensuite la temp. progressivement, sans faire bouillir, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur de SO^2. On laisse alors refroidir, et on fait passer un courant d'H^2S : on a ainsi As^2S^3 soit seul, soit avec les sulfures des métaux précipitables par H^2S en liq. acide. S'il est seul, on rentre dans le cas ci-dessus (107); s'il est avec d'autres sulfures, on sépare les sulfures à fonction acide par Am^2S (ou Na^2S s'il y a Cu), et dans la liq. de sulfosels, on reprécipite par HCl étendu As^2S^3 mélangé forcément de soufre provenant des sulfures alcalins. S'il est accompagné de métaux de la famille de l'étain, il faut faire la séparation par les méthodes qui seront indiquées à propos de ces métaux.

Si le minerai n'est pas attaquable par l'E. R. (ou les acides oxydants employés dans l'attaque des sulfures), on doit alors faire une fusion par V. S. au CO^3Na^2 + nitre comme pour les sulfures (84), et en reprenant par l'eau bouillante, on a une sol. alcaline contenant tout l'As sous forme d'arséniate : en acidulant par HCl, on retombe sur le cas précédent.

Pour les minerais très complexes, on peut employer l'attaque par un courant de Cl au R. S. (85) comme pour les sulfures complexes, et recueillir $AsCl^3$ dans l'eau avec les autres chlorures volatils.

Pour le dosage de faibles qtés d'As dans les métaux, on emploie des méthodes spéciales, ayant également pour résultat de faire dégager l'As sous forme d'$AsCl^3$ volatil qu'on recueille dans l'eau : elles seront étudiées au fer et au cuivre.

Mispickel. — Le mispickel contient en général, outre FeAsS, du Cu, Co, Pb, Bi, Cu, avec gangue quartzeuse : on effectue son analyse exactement comme celle d'un cuivre gris (275 *c*).

CHAPITRE VIII

FAMILLE DU CARBONE

111. Classification et propriétés analytiques générales.

La famille du carbone comprend : le *carbone*, le *silicium* et le *bore*. Ces éléments forment avec l'oxygène des anhydrides stables, et des acides faibles à la temp. ordinaire : à haute temp. les acides silicique et borique sont relativement énergiques à cause de leur grande fixité ; CO^2 lui-même donne avec les alcalis des sels stables au rouge.

Ces éléments sont d'ailleurs assez dissemblables dans leurs propriétés analytiques générales : le carbone et le silicium sont tétravalents et donnent un assez grand nombre de composés correspondants, tandis que le bore trivalent ne forme pas de composés semblables aux deux premiers, et c'est plutôt par suite des analogies dans les propriétés chimiques de quelques dérivés (fluorures, p. e.) qu'on est amené à rapprocher analytiquement le bore du silicium.

CARBONE

C = 12,00

Etat naturel. — Le carbone est très répandu dans la nature sous divers états. Cristallisé et pur, il constitue le *diamant* et le *graphite;* il forme environ les 9/10 des combustibles fossiles provenant de la décomposition des végétaux, et c'est l'un des éléments essentiels de toute matière organique. Il existe dans les hydrocarbures naturels, gazeux, liquides ou solides : méthane ou *grisou, pétroles, asphalte, ozokérite;* enfin, il se trouve combiné à l'oxygène dans l'acide carbonique de l'air et dans les carbonates de Ca, Mg et Fe formant des masses considérables à la surface du globe.

112. Propriétés analytiques du carbone.

Le carbone libre se présente sous des formes très variées : diamant, graphite, charbons divers, noir de fumée, etc.

Diamant. — Le diamant a une d = 3,52 à 3,53, une couleur variant du blanc au noir. Sa dureté est supérieure à celle de tous les autres corps ; il cristallise dans le système cubique.

Graphite. — Le graphite a une densité apparente comprise entre 1.2 et 2,3 ; il cristallise en paillettes hexagonales de couleur noire plus ou moins brillante, très tendres. Il existe dans la nature à l'état de masses compactes (graphite et plombagine), dans la fonte, etc.

Charbons divers. — Toutes les autres variétés du carbone, provenant généralement de la calcination de matières organiques en vase clos, ou de la décomposition pyrogénée d'hydrocarbures, sont amorphes.

Le plus pur est le *charbon de sucre* de canne, employé comme réactif dans les laboratoires.

Le *charbon de bois* contient des cendres silicatées, alcalino-calcaires.

Le *coke*, produit par calcination de la houille en vase clos, contient des cendres formées de silice, alumine, Fe^2O^3, du phosphate de chaux, etc.

On peut distinguer les différentes variétés de carbone en les chauffant 1 à 2 jours au B. M. avec 5 p. de ClO^3K, et une qté suffisante de NO H monohydraté pour former une pâte :

1° Le diamant n'est pas oxydé sensiblement quelle que soit la durée de l'attaque ;

2° Le graphite est transformé en *oxyde graphitique* formé de paillettes jaunes micacées, devenant brunes et amorphes par dessiccation (formule : $C^{11}H^4O^5$), insol. dans l'eau et décomposées par la chaleur avec production d'étincelles et boursouflement considérable : il y a transformation en oxyde *pyrographitique* se dissolvant peu à peu dans le mélange au chlorate ;

3° Les carbones amorphes sont transformés complètement en un produit brun jaunâtre, entièrement sol. dans l'eau.

Toutes les variétés de carbone ont, comme caractères communs, la propriété d'être infusibles et fixes à toutes les temp. industrielles, de se volatiliser au four électrique, et de donner CO^2 quand on les chauffe à une temp. plus ou moins élevée dans un courant d'oxygène ou d'air ; d'être inattaquables par le chlore et ses congénères à toutes les temp. ; enfin, d'être insol. dans tous les liq. sauf la fonte et quelques métaux en fusion.

Elles réduisent la plupart des oxydes métalliques à haute temp., en donnant des métaux le plus souvent carburés, un assez grand nombre de métaux ayant beaucoup d'affinité pour le carbone et formant des carbures métalliques définis cristallisés.

Parmi les innombrables composés que donne le carbone, on n'étudiera au point de vue analytique que les suivants :

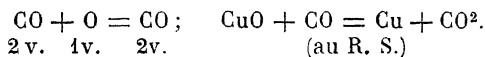
1° Composés oxygénés : CO, CO^2 et les carbonates métalliques ;
2° Hydrocarbures : CH^4, C^2H^2 et les pétroles ;
3° Carbures métalliques (qui seront étudiés aux métaux correspondants) ;

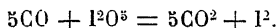
4° Matières organiques, étudiées seulement en général au point de vue de leur analyse élémentaire, et les houilles au point de vue de leur analyse industrielle.

113. Propriétés analytiques et dosage de l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone ($CO = 28,0$) ne se rencontre pas à l'état naturel et existe seulement dans l'atmosphère de quelques grandes villes par suite des gaz des foyers; le gaz d'éclairage en renferme quelques centièmes.

CO est un gaz incolore, inodore, insipide; $d = 0,967$; poids du litre $= 1^{gr},250$ à 0° et 760 mm. Il est à peine sol. dans l'eau, extrêmement toxique (mortel rapidement à la teneur de 2 ou 3 p. 100 dans l'air, lentement à la teneur de quelques millièmes). Il est combustible avec flamme bleue, et très réducteur :

$$\underset{2\,v.}{CO} + \underset{1\,v.}{O} = \underset{2\,v.}{CO}; \quad CuO + CO = Cu + CO^2. \text{ (au R. S.)}$$

CrO^3, en sol. concentrée chauffée à 40°, le transforme en CO^2. Même très dilué dans l'air, CO réduit l'anhydride iodique I^2O^5 à chaud, en mettant l'iode en liberté suivant la réaction (Ditte) :

$$5CO + I^2O^5 = 5CO^2 + I^2.$$

Il est absorbé par la sol. HCl de chlorure cuivreux en donnant un composé solide $Cu^2Cl^2,CO + 2H^2O$ de couleur jaune, qui dégage CO par la chaleur. Il réduit à froid NO^3Ag amm. en mettant Ag en liberté (Berthelot).

a. ***Recherches qualitatives.*** — Pour de fortes teneurs en CO, on fait brûler le gaz dans l'oxygène ou l'air ; il y a production de CO^2 troublant l'eau de chaux.

Pour de faibles qtés de CO dans l'air, on peut reconnaître sa présence en faisant passer un grand vol. d'air, débarrassé de poussières par du coton, soit dans une sol. froide de NO^3Ag amm. qui brunit, soit sur I^2O^5 à 100° et recevant l'iode dégagé dans de l'empois d'amidon qui bleuit, ou du chloroforme qui devient rose ou violet.

Pour déceler dans l'atmosphère des chantiers souterrains de petites qtés de CO toxiques à la longue, on peut employer avec avantage le procédé suivant (Dr Haldane) : emporter avec soi des souris dans un tamis de lampe servant de cage et observer fréquemment leurs mouvements. Dans une atmosphère à 0,4 p. 100 de CO qui n'incommode l'homme qu'au bout de 1/2 h., une souris s'évanouit après 3 min. : on a ainsi le temps de battre en retraite avant d'avoir absorbé une dose toxique de CO (cf. *Ann. Min.*, (9), **14**, 567; 1898).

b. **Dosage de l'oxyde de carbone.** — Si CO est en proportion notable (plus de 1 p. 100) dans un mélange gazeux, on peut, après avoir absorbé l'oxygène , CO^2 et, le cas échéant, les carbures éthyléniques, le doser par absorption au moyen de Cu^2Cl^2 en sol. HCl (37).

Pour les faibles teneurs (moins de 1 p. 100), Cu^2Cl^2 donne des résultats incertains, et l'on doit recourir alors à la réaction de CO sur I^2O^5 (méthode de Nicloux) qni donne des résultats exacts jusqu'à 1/25 000 de CO. Les hydrocarbures donnent avec I^2O^5 une réaction analogue, mais c'est CO qui agit à la plus basse temp. et elle est complète dès 60 à 70°, tandis qu'avec H et CH^4 elle ne commence qu'à 150°; seul l'acétylène peut gêner le dosage de CO par I^2O^5, car il commence à réduire celui-ci dès 35° : on doit donc l'éliminer au préalable.

On peut utiliser la réaction de CO sur I^2O^5 pour son dosage de plusieurs manières :

1° Soit en absorbant l'iode dégagé, au moyen de fils d'argent, et recevant CO^2 dans une sol. de baryte qu'on titre avant et après l'absorption au moyen d'a. oxalique titré, avec la phtaléine comme indicateur (méthode de Nowicki, *Rev. Métal.*, **3**, 652; 1906).

2° Soit par iodométrie, en recevant les vapeurs d'iode produites, sans s'inquiéter de CO^2, dans une sol. de KI, et titrant l'iode à l'hypo., ou bien en les recevant dans une sol. alcaline d'As^2O^3 qu'on titre également avant et après.

3° Soit par colorimétrie en recevant l'iode dans une sol. de KI à 5 p. 100 avec empois d'amidon frais, ou mieux dans la benzine ou le chloroforme, et comparant les teintes obtenues avec les mêmes vol. de ces liquides additionnés de petites qtés connues d'iode en sol. titrée, jusqu'à égalisation des teintes.

L'air doit être soigneusement dépouillé au préalable : de l'acétylène et de H^2S par SO^4Cu en sol. acide; de CO^2 par KOH, dans le cas où l'on effectue le titrage de CO^2 ; des hydrocarbures $C^{2n}H^{2n}$ et de la vapeur d'eau par SO^4H^2 concentré.

Les appareils peuvent être combinés d'un grand nombre de manières : app. Nowicki (*loc. cit.*), app. portatif de E. Goutal (*Ann. Chim. analytique*, janvier 1910), etc. Dans tous les cas il faut chauffer le tube à I^2O^5 dans un bain muni d'un thermomètre pour régler la temp. entre 60 et 70°, et éviter soigneusement les entraînements par le courant d'air d'I^2O^5, au moyen d'un tampon d'amiante ; I^2O^5 oxyde en effet As^2O^3 p. e. comme l'iode lui-même.

Pour les très faibles teneurs (moins de $^1/_{1000}$) ce sont les méthodes colorimétriques qui sont le plus précises : au-dessus, les méthodes iodométriques ou le titrage de CO^2 sont préférables. A partir de 1 p. 100, l'a. iodique donnerait trop d'iode, et il vaut mieux alors employer le chlorure cuivreux, ou diluer le gaz dans de l'air pur.

ANHYDRIDE CARBONIQUE. CARBONATES MÉTALLIQUES

Etat naturel. — CO^2 est extrêmement répandu dans la nature : dans l'air qui en contient 0,0003 en vol., dans les eaux naturelles, dans les gaz volcaniques, etc. Les carbonates métalliques sont aussi très abondants : le carbonate de chaux ou *calcaire* CO^3Ca, et la *dolomie* $(CO^3)^2MgCa$ forment un grand nombre de terrains sédimentaires, et beaucoup de minerais importants sont constitués par des carbonates : la *sidérose* CO^3Fe, les carbonates du Cu, Pb, etc.

114. Propriétés analytiques.

a. **Propriétés analytiques et dosage de l'anhydride carbonique libre.** — L'anhydride carbonique ($CO^2 = 44,0$) est un gaz incolore, d'odeur piquante; d = 1,529; poids du litre = 1gr,977 à 0° et 760 mm. Il est fac

liquéfiable, assez sol. dans l'eau qui en dissout à 15° son propre vol. ; cette sol. a une réaction faiblement acide au tournesol. Il est fac[t] absorbé par les hydrates alcalins et alcalino-terreux, l'ammoniaque et le chlorure de Ba ammoniacal. Il n'est ni oxydant, ni réducteur.

On reconnaît aisément sa présence dans un mélange gazeux au moyen de l'eau de chaux, que CO^2 trouble en donnant un pr. blanc de CO^3Ca.

Son dosage se fait comme il suit :

1° *CO^2 libre gazeux* se dose par absorption au moyen de KOH ;

2° *CO^2 en sol. aq.* se dose vol[t] par l'eau de baryte titrée en excès, l'excès se titrant avec l'a. oxalique et la phtaléine comme indicateur que la baryte libre colore en rose : il faut opérer à l'abri de l'air et à froid. S'il y a des carbonates alcalins en sol. avec CO^2, on ajoute d'abord un excès de $BaCl^2$ qui donne CO^3Ba pr. avec les carbonates alcalins ; après quoi on titre CO^2 dissous par l'eau de baryte, l'excès de $BaCl^2$ ne gênant pas. CO^3Ba pr. absorbe un peu de baryte (3 *d*), et le titrage de l'excès de baryte donne des résultats un peu trop faibles.

b. **Propriétés analytiques des carbonates.** — Il existe des carbonates neutres CO^3M^2, des bicarbonates CO^3MH, des sesquicarbonates, des carbonates basiques, etc.

Parmi les carbonates neutres, les alcalins sont seuls sol. dans l'eau ; leurs sol. ont une réaction fortement alcaline au tournesol. Tous les bicarbonates sont plus ou moins sol. dans l'eau ; les bicarbonates alcalins sont beaucoup moins sol. que les carbonates neutres : leurs sol. sont faiblement alcalines.

Les carbonates neutres sont tous décomposés par la chaleur, sauf les carbonates alcalins et celui de Ba. Les carbonates alcalins se vaporisent lentement au R. V. Les bicarbonates sont peu stables et leurs sol. perdent la moitié de leur CO^2 à l'ébullition.

Avec les réactifs ci-après, les carbonates donnent les caractères distinctifs suivants :

Acides. — Tous les acides forts ou faibles décomposent les carbonates (solides ou dissous) avec dégagement de CO^2 troublant l'eau de chaux.

L'effervescence est quelquefois difficile à constater, s'il y a peu de carbonate, et avec la matière solide on peut être trompé par des bulles d'air se dégageant quand on verse le liquide : le mieux est d'écraser le carbonate dans quelques gouttes d'eau pure (expulser au besoin l'air en faisant le vide à la trompe) puis on verse doucement une goutte d'a. azotique ou d'HCl. Avec un carbonate alcalin en sol. très étendue, il ne se produit rien (CO^2 reste dissous) ; il faut chauffer pour dégager CO^2.

$CaCl^2$. — Pr. blanc gélatineux, devenant cristallin au bout de

quelque temps, sol. dans les acides avec dégagement de CO^2. Le CO^3Ca récemment précipité se dissout dans une sol. d'AmCl; la liq. se trouble après quelque temps et redépose le CO^3Ca.

NO^3Ag. — Pr. blanc sol. dans NH^3, et dans NO^3H avec effervescence.

Fe^2Cl^6. — Pr. rouge brun d'hydroxyde avec dégagement de CO^2.

115. Méthodes de dosage de CO^2 dans les carbonates.

Il y a plusieurs procédés de dosage du CO^2 des carbonates, dont le choix dépend du degré de précision cherché et de la décomposition plus ou moins facile des carbonates à analyser : ce sont les méthodes par *perte de poids* soit par V. S., soit par V. H., et les méthodes *d'absorption* par la potasse ou par $BaCl^2$ ammoniacal.

a. **Perte de poids par voie sèche.** — Si l'on a des carbonates fac[t] décomposables par la chaleur au rouge, ne contenant pas d'autres matières volatiles que CO^2 et non suroxydables à l'air (CO^3Ca ou CO^3Mg purs, p. e.) il suffit de calciner 1 gr. de la matière au R. V. en capsule de platine : la perte de poids représente CO^2 (avec CO^3Ca il faut chauffer au moins 2 h. au rouge très vif, la tension de dissociation de CO^3Ca n'atteignant 1 atm. qu'à 820°). Il faut laisser refroidir dans un exsiccateur à chaux vive pour éviter la réabsorption de CO^2.

Il est rare que le carbonate ne contienne pas d'eau, et alors la perte de poids par calcination ne donnant que le total : eau + CO^2, il faut déterminer par une autre opération soit l'eau (44), soit CO^2, par l'une des méthodes suivantes pour obtenir l'autre corps par différence.

b. **Perte de poids par voie humide.** — Dans tout carbonate fac[t] et entièrement décomposable par l'a. azotique ou sulfurique étendu (CO^3Ca p. e.) et qui ne dégage pas d'autres produits volatils que CO^2 et H^2O, on peut doser CO^2 en plaçant séparément la matière et l'acide dans un app. taré d'avance et disposé de façon à établir à volonté le contact de la matière et de l'acide : CO^2 se dégage, l'humidité entraînée est retenue par un tube desséchant faisant partie de l'app., et la diminution de poids de celui-ci, après que l'on a balayé CO^2 par un courant d'air *bien desséché au préalable*, représente le poids de CO^2 contenu dans la matière.

On a imaginé de nombreux app. fondés sur ce principe : l'un des plus pratiques est le flacon de *Moride* et *Bobierre* (fig. 75) qui, garni d'acide, ne pèse pas plus

de 100 gr. et peut être taré sur un trébuchet d'analyse ordinaire. On opère comme il suit :

Dans le ballon A, on introduit 1 gr. du carbonate en poudre délayée dans un peu d'eau, on place en B de la ponce sulfurique bien sèche et dans la boule C de l'a. sulfurique ou azotique étendu de son vol. d'eau (ne pas employer HCl, trop volatil) ; on remet les bouchons *d* et *e* en place, et l'on pèse. Cela fait, on enlève le bouchon *e* et l'on fait écouler l'acide dans le ballon, puis on remet le bouchon : CO^2 se dégage par le bouchon *d* qui est creux et laisse son humidité dans la boule B. On laisse écouler l'acide à différentes reprises jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, et l'on termine en chauffant légèrement vers 50° le ballon A pour compléter l'attaque et éliminer CO^2 dissous. On laisse refroidir, puis aspire lentement par *d* (le bouchon *e* enlevé) de l'air bien desséché au préalable par SO^4H^2 et que l'on fait entrer par l'orifice *e* au moyen d'un tube effilé avec joint en caoutchouc. On remet ensuite les bouchons en place et repèse l'app. refroidi : la perte de poids représente le poids de CO^2 du carbonate.

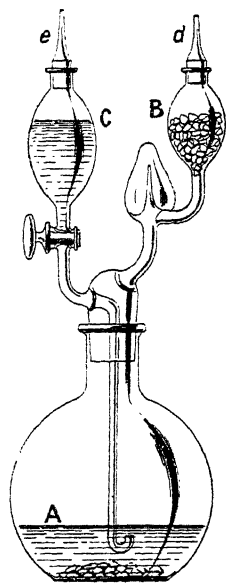



Fig. 75.

c. **Absorption de CO^2 par la chaux sodée en tubes tarés.** — Le dosage de CO^2 peut se faire d'une façon très exacte, en dégageant CO^2 du carbonate par un acide fort un peu étendu, chauffé au besoin jusqu'à ébullition, dans un ballon A (fig. 76) parcouru par un courant d'air dépouillé de CO^2 au moyen de potasse, puis faisant circuler le gaz et les vapeurs dégagées, d'abord dans un réfrigérant ascendant B

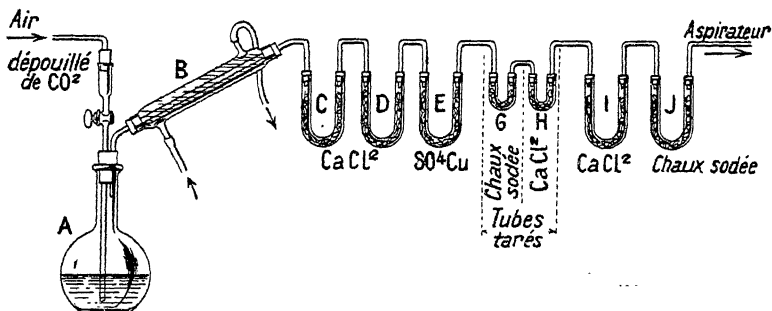



Fig. 76.

pour arrêter la presque totalité de la vapeur d'eau, puis dans les tubes C et D à $CaCl^2$ desséché bien neutre (obtenu en desséchant et calcinant une sol. d'AmCl et de $CaCl^2$), et enfin dans un tube E à ponce imbibée de SO^4Cu et calcinée à 200°, destinée à arrêter l'acide HCl pouvant se dégager de $CaCl^2$. Le gaz ne contenant plus avec l'air que CO^2 passe alors dans les tubes G et H tarés d'avance contenant le premier de la

chaux sodée pour arrêter CO^2, le second $CaCl^2$ pour arrêter l'humidité provenant de G. Enfin les tubes I et J à $CaCl^2$ et chaux sodée préservent G et H contre l'humidité de l'aspirateur.

L'augmentation de poids des tubes G et H représente CO^2.

d. **Absorption de CO^2 par le chlorure de baryum ammoniacal.** — Le principe de cette méthode est le suivant. Si l'on reçoit un courant de CO^2 dans une sol. limpide de $BaCl^2$ très ammoniacal (préparée plusieurs jours d'avance et conservée à l'abri de l'air pour laisser déposer toute trace de carbonate), CO^2 est immédiatement absorbé par le réactif en formant tout d'abord du *carbamate d'ammoniaque* $CO^2 (NH^3)^2$ qui subsiste un certain temps dans l'eau sans précipiter $BaCl^2$. En laissant reposer 24 h. dans un endroit un peu chaud, le carbamate se transforme entièrement en carbonate neutre d'amm. qui précipite $BaCl^2$ sous forme de carbonate insol. de Ba.

L'app. employé est très simple (fig. 77). Le carbonate (1 à 10 gr. pour les minéraux peu carbonatés) est placé dans un ballon A avec un peu d'eau. Le ballon est muni d'un bouchon en caoutchouc à deux orifices : dans l'un passe un tube à entonnoir *a*, à extrémité recourbée, pour l'introduction de l'acide destiné à décomposer le carbonate, dans l'autre un tube à dégagement *b* plongeant jusque vers le fond d'un petite fiole B en verre épais, contenant environ 100 cmc. de $BaCl^2$ amm., et dont le col est obturé presque complètement par un tortillon de papier filtre, de façon à empêcher les rentrées d'air sans gêner le dégagement des gaz du ballon.

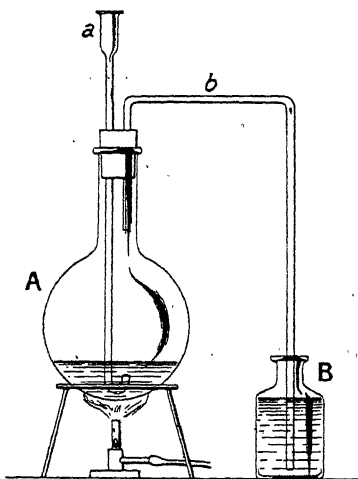



Fig. 77.

L'app. étant ainsi disposé, on verse peu à peu HCl étendu par le tube *a*. Quand CO^2 ne fait plus effervescence, on chauffe progressivement et maintient à l'ébullition un certain temps pour faire passer tout CO^2 dans la fiole à $BaCl^2$ (HCl dégagé du ballon A se combine à NH^3 en excès du réactif et ne gêne pas). On retire alors le tube *b* du flacon en lavant son extrémité, *bouche fortement* la fiole B et l'abandonne 24 h. dans un endroit chaud, ou bien chauffe 2 h. au-dessous de 100° sur un B. M. (éviter l'ébullition qui ferait dégager CO^3Am^2). Le pr. de CO^3Ba étant bien rassemblé, on décante la liq. surnageante sur filtre, lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau bouillie en refermant chaque fois le flacon pour éviter l'accès de l'air extérieur, et agitant vivement. On lave ainsi jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur d'amm., jette alors le pr. sur filtre et achève le lavage à l'eau bouillante.

Le pr. séché et calciné au R. S. en capsule de platine couverte est du CO^3Ba dont 100 p. correspondent à 22,29 p. de CO^2. Comme il est

assez difficile d'obtenir CO^3Ba très exactement (il peut se former un peu de BaO si l'on a trop chauffé, ou de BaO^2 par action de l'air), il est plus sûr de transformer en SO^4Ba, dont 100 p. correspondent à 18,85 p. de CO^2.

Quelquefois le pr. de CO^3Ba est très adhérent aux parois de la fiole et ne peut être détaché : le mieux est alors, après lavage complet, de dissoudre le pr. adhérent avec HCl, verser dans le filtre sur le CO^3Ba qu'on achève de dissoudre par HCl, puis précipiter par l'a. sulfurique.

Ce procédé donne de bons résultats avec les précautions indiquées; il a l'inconvénient que la transformation du carbamate en carbonate est parfois très lente (conserver le filtrat plusieurs jours en flacon bien bouché pour voir s'il ne se précipite plus rien).

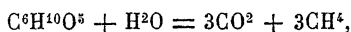
e. **Choix de la méthode à employer**. — La méthode de dégagement par V. S. est rarement applicable à cause du dégagement simultané d'eau, très fréquent dans les carbonates naturels, et c'est entre les autres qu'on peut avoir à hésiter. La plus précise est l'absorption par la chaux sodée, mais elle est d'un emploi difficile à cause de l'app. compliqué qu'elle exige. C'est en définitive entre l'app. Bobierre (ou tout autre équivalent) et la méthode au $BaCl^2$ amm. que l'on doit choisir pour les analyses minérales courantes. L'app. Bobierre, très expéditif, doit être préféré toutes les fois que le carbonate est fac[t] décomposé par les acides à froid (CO^3Ca p. e.) ; mais il exige une certaine pratique pour donner des résultats précis. On doit au contraire employer le $BaCl^2$ amm. quand le carbonate doit être chauffé à l'ébullition avec un acide pour dégager tout son CO^2 ; c'est un cas fréquent avec les carbonates bien cristallisés : dolomie, sidérose, calamines compactes, etc.

CARBURES D'HYDROGÈNE

Etat naturel. — Il en existe un grand nombre dans les dégagements gazeux et les produits liquides des sources de pétrole, ainsi que dans les gisements d'asphalte et d'ozokérite; la plupart des houilles dégagent du *grisou*, formé de méthane CH^4 avec parfois des traces d'hydrure d'éthyle C^2H^6. On étudiera ici seulement comme carbures gazeux, le *méthane*, et l'*acétylène* C^2H^2 ; comme carbures liquides, le *pétrole ;* et comme carbures solides, les *bitumes* et *asphaltes*.

116. Méthane.

a. **Propriétés analytiques**. — Le méthane ($CH^4 = 16,03$), appelé aussi formène, gaz des marais, protocarbure d'hydrogène ou grisou, se forme dans la décomposition des végétaux, par fermentation à l'abri de l'air de la cellulose en présence de l'eau :

$$C^6H^{10}O^5 + H^2O = 3CO^2 + 3CH^4,$$

et par la décomposition pyrogénée de beaucoup de substances organiques (distillation de la houille, du bois, etc.).

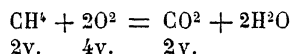
Voici des exemples de composition de grisou et de gaz d'éclairage :

GRISOU (Soufflard de la fosse Hérin à Anzin.)		GAZ D'ÉCLAIRAGE (Houille du Pas-de-Calais.)	
CH^4	96,9 p. 100	CH^4	34,37
CO^2	0,4 —	CO^2	1,47
N	2,2 —	CO	6,68
O	0,5 —	H	54,21
TOTAL	100,0 p. 100	Benzène	0,79
		Carbures C^nH^{2n}	2,48
		TOTAL	100,00

Le méthane est un gaz incolore, inodore, insipide ; d = 0,558 ; poids du litre = 0gr,721 à 0° et 760 mm. Il très peu sol. dans l'eau.

Il ne se combine à aucun corps à la temp. ordinaire et ne se prête pas, par suite, aux méthodes d'analyse par réactifs absorbants.

Il forme avec l'oxygène et avec l'air un mélange détonant sous l'influence d'une flamme :

$$\underset{2v.}{CH^4} + \underset{4v.}{2O^2} = \underset{2v.}{CO^2} + 2H^2O$$

Il brûle sans explosion, sous l'influence d'un corps au rouge (dont la température est inférieure à 1500° environ), à cause du *retard à l'inflammation,* particulier à ce gaz, découvert par E. Mallard et H. Le Chatelier. Avec une qté insuffisante d'oxygène, il se produit du CO.

b. **Dosage du méthane ; grisoumétrie.** — On peut doser le méthane par les méthodes eudiométriques (36) ou par des appareils du type Orsat (37 *a*), en mesurant la diminution de vol. après combustion, double du vol. de CH^4, et triple, si l'on absorbe CO^2. Des appareils de ce genre : app. Coquillion (qui a été le prototype des app. Orsat), app. Poussigues (mines de Ronchamp) ont été construits en vue de l'analyse des mélanges grisouteux dans les laboratoires des mines grisouteuses. H. Le Chatelier a construit un appareil, basé comme l'app. Coquillion sur le principe de la combustion de CH^4 au contact d'une spirale de platine portée au rouge, mais en remplaçant la mesure de la variation de vol. par celle de la variation de pression à vol. constant ; il a aussi établi sur le principe des *limites fixes d'inflammabilité,* découvert par Shaw, un app. différent, extrêmement simple, permettant d'apprécier les teneurs à 1/1000 près comme le précédent.

Mais ces méthodes ne peuvent être employées que dans les laboratoires et ne donnent par suite de renseignements que plusieurs heures après les prises d'essai. Or il ne faut pas plus de 6 p. 100 de méthane pour rendre une atmosphère explosive, et les moindres interruptions ou ralentissements dans un courant d'air de mine risquent de faire atteindre cette teneur dans des travaux qui dégagent couramment de 20 à 80 mc. de CH^4 pur par tonne de houille abattue et par jour : il est donc nécessaire d'avoir des app. portatifs, permettant d'apprécier instantanément la teneur en grisou de tous les points de la mine.

On y arrive en se servant de la propriété qu'ont les mélanges de gaz inflammables et d'air, dont la teneur est inférieure à la teneur explosive, de *brûler au contact d'une flamme jusqu'à une certaine distance, d'autant plus grande que la teneur en gaz inflammable est plus élevée.* Les flammes des lampes de sûreté donnent ainsi dans les atmosphères grisouteuses des *auréoles* dont la dimension permet d'estimer la teneur en grisou avec une précision qui dépend du liquide alimentant la lampe, et de la construction de celle-ci.

Avec les lampes à huile ordinaires, les auréoles dues au grisou sont très pâles et masquées par l'éclat propre de la flamme : elles ne commencent à être pratiquement perceptibles qu'à partir de 2,5 p. 100 de grisou, même en tenant le feu de la lampe aussi petit que possible.

Avec les lampes à essence, on peut constater la présence du grisou à partir de 1 p. 100. Cette sensibilité est encore insuffisante, car il est prescrit en général de ne pas dépasser 0,5 p. 100 dans les courants d'air principaux, de façon à être suffisamment éloigné de la teneur explosive.

Avec les lampes à alcool, les auréoles sont perceptibles à partir de 1 à 2 millièmes de grisou, et, avec la disposition et l'alcool adoptés dans la lampe grisoumétrique de G. Chesneau, on peut apprécier les teneurs entre 0 et 3 p. 100 avec une erreur ne dépassant pas 2/1000 (et même 1/1000 pour un observateur exercé) c'est-à-dire avec un degré de précision comparable à celui des app. de laboratoire (G. Chesneau : *Ann. Min.*, (9), **2**, 203 ; 1892 ; et (9), **3**, 509 ; 1893).

Actuellement la lampe Chesneau est employée exclusivement comme app. portatif dans les travaux, et les appareils de laboratoire, dont les plus répandus sont l'app. Coquillion — Le Chatelier et l'éprouvette à limite d'inflammabilité, sont surtout employés pour contrôler de temps en temps les lectures faites avec la lampe Chesneau (G. Chesneau : *L'organisation actuelle de la grisoumétrie dans les Houillères françaises ;* Congrès international des mines tenu à Liège en 1905 ; t. I (section des mines), p. 165). On décrira brièvement ces trois app. en renvoyant aux mémoires originaux ou aux ouvrages spéciaux pour les détails de leur mode d'emploi.

1° Lampe Chesneau (*loc. cit.;* pour son mode actuel d'emploi, voir le *Manuel de la ventilation des mines* de Jicinsky et Gautier ; Béranger, éd. ; 1905). — La lampe Chesneau (fig. 78) est une lampe de sûreté à alimentation d'air par le bas, avec cuirasse complète E (avec fenêtre d'observation en mica) empêchant tout contact de l'air extérieur avec le tamis, ce qui rend la lampe beaucoup plus sûre, le tamis ne rougissant pas dans ces conditions dans les atmosphères explosives.

Le réservoir A, en laiton, contient de l'alcool méthylique amené, par mélange avec l'eau, à marquer 92°,5 à l'alcoomètre centésimal Gay-Lussac, à 15°. L'alcool méthylique, à point d'ébullition plus bas (68°) que celui de l'alcool ordinaire (78°), donne des auréoles plus nettes dans le grisou que celui-ci. Pour augmenter la visibilité

des auréoles, cet alcool est additionné, par litre, de 1 gr. de nitrate cuivrique cristallisé, et 1 gr. de liqueur des Hollandais $C^2H^4Cl^2$. Le chlore n'étant pas à l'état d'ion dans cette liq. n'attaque pas le réservoir de laiton, mais comme il est libéré dans la flamme sous forme de HCl, il attaque le CuO déposé sur le bord de la mèche par décomposition du nitrate, et forme du chlorure cuivreux volatil qui colore la flamme en vert, et les auréoles en bleu-verdâtre (beaucoup plus fortement que tous les autres sels colorant les flammes). La lampe étant garnie de cet alcool cuivrique jusqu'au bas de l'orifice d'emplissage, on introduit à fond le porte-mèche (la mèche ayant été arrasée aux deux bouts du porte-mèche, très soigneusement du côté de la flamme), on bouche l'orifice, allume à feu haut (la flamme dépassant de 5 mm. le haut de l'écran formé par la bague du tamis), ferme les ouïes inférieures d'entrée d'air et recouvre le mica de la fenêtre d'observation par un cylindre de laiton mobile C pour dissiper la buée qui se dépose tout d'abord sur le mica.

On laisse la lampe s'échauffer 20 min. au moins et 30 min. au plus, on rouvre les ouïes inférieures, puis avec la vis de rappel on règle la flamme, pour les observations, jusqu'à disparition exacte au-dessous de l'écran de la lueur verdâtre qui termine la flamme (fig. 79) ; il reste au-dessus de l'écran 20 à 30 mm. de lueur grise traversée par de petits points rouges. On fait tout d'abord un réglage approximatif,

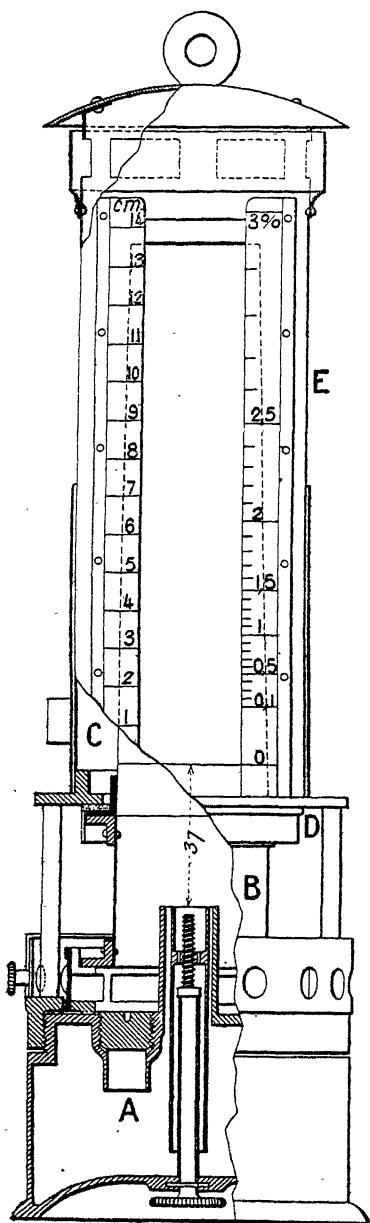
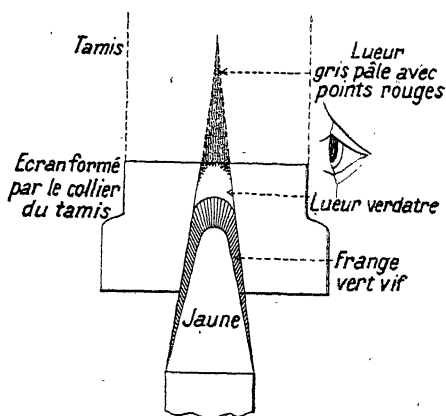



Fig. 78. Fig. 79.

puis on le vérifie, et rectifie au besoin 2 ou 3 min. après, pour être bien sûr que la

lampe a pris son régime définitif de temp. au moment du réglage : *on ne doit plus y toucher* pendant toute la durée d'emploi de la lampe qui ne doit pas excéder 4 h. à partir du moment de l'allumage (au delà, l'abaissement du niveau de l'alcool dans le réservoir fausse les indications).

La lampe étant ainsi réglée donne des auréoles perceptibles dès 0,1 p. 100 et très nettes à partir de 0,5 p. 100. L'auréole se compose d'une partie conique bleue légèrement verdâtre dont la pointe est entourée et surmontée par une lueur grisâtre formant une sorte de capuchon superposé au cône bleu verdâtre, et dont l'intensité diminue rapidement vers le haut. Ce capuchon, dont la hauteur au-dessus de la pointe du cône bleu est sensiblement égale à celle du cône lui-même, n'est perceptible que dans une obscurité complète et disparaît lorsqu'on approche une lampe d'éclairage ordinaire.

C'est la pointe du cône bleu qui est caractéristique de la teneur en grisou. On l'apprécie tout d'abord grossièrement en tenant la lampe grisoumétrique à la hauteur de l'œil avec la main gauche, et rapprochant une lampe ordinaire tenue de la main droite pour faire disparaître le capuchon gris ; puis quand on a repéré approximativement la pointe du cône bleu, on écarte la lumière et on achève de préciser sa position par rapport à l'échelle fixée le long de la fenêtre, en prolongeant au besoin par la pensée les côtés des cônes qui sont toujours plus nets à la base qu'au sommet. On peut se servir de l'écran mobile comme curseur pour fixer la position de la pointe du cône. Si l'air est très frais, on doit avoir soin de ne découvrir la fenêtre en mica qu'au moment des observations, de façon à ne pas être gêné par la buée qui s'y reforme.

Un appauvrissement en oxygène diminue un peu la hauteur des auréoles ; l'effet ne devient très sensible qu'avec un abaissement de plus de 3 p. 100 du taux habituel d'oxygène, ce qui est exceptionnel. La chaleur allonge les auréoles et les assombrit mais ne fausse les observations sérieusement qu'au-dessus de 35°. Enfin la présence de CO^2, qui agit comme l'élévation de temp., ne devient préjudiciable qu'au-dessus de 3 p. 100 de CO^2, teneur très rare.

2° *Eprouvette à limite d'inflammabilité de H. Le Chatelier* (*Ann. Min.*, (8) **14**, 396 ; 1891). — Cet app. est basé sur le principe suivant : tout gaz combustible a une limite d'inflammabilité parfaitement déterminée *dans un appareil donné*, c'est-à-dire qu'il faut mélanger à l'air une proportion minima d'un gaz combustible pour que l'inflammation provoquée par une flamme en un point du mélange au repos se propage dans toute la masse.

Cette limite est la suivante, à 0,1 p. 100 près du vol. (en allumant le mélange avec une petite flamme) dans une éprouvette verticale de 4 cm. de diamètre et 20 cm. de long, l'ouverture en haut :

Méthane.	6 p. 100
Gaz d'éclairage (moyen).	8 p. 100
Hydrogène	10 p. 100

Il suffit donc d'ajouter à un air grisouteux des proportions connues de méthane pur, pour déterminer la teneur x de cet air : si p. e. il a fallu ajouter 4,7 p. 100 de méthane à de l'air puisé dans une mine pour lui faire atteindre sa limite d'inflammabilité, c'est qu'il en contenait déjà 6,0 — 4,7 = 1,3 p. 100.

Cette propriété des gaz inflammables est *additive*, c'est-à-dire que si l'on opère sur un mélange d'air et de deux gaz combustibles différents, l'expérience prouve que le mélange devient inflammable lorsque les proportions respectives de chaque gaz satisfont à la relation :

$$\frac{n}{N} + \frac{n'}{N'} = 1,$$

en appelant n et n' les vol. des deux gaz combustibles mêlés à une qté d'air convenable pour faire 100 vol. de mélange, et N et N' les limites d'inflammabilité particulières à chacun de ces deux gaz.

Pour déterminer la proportion de grisou contenu dans l'air, il suffit donc d'ajouter du gaz d'éclairage ou du méthane à cet air jusqu'à ce qu'il devienne inflammable :

soit n ce vol. ajouté dans 100 vol. du mélange. Le vol. n' de grisou contenu dans le mélange est, d'après l'équation précédente :

$$\frac{n'}{6} = 1 - \frac{n}{N}, \text{ d'où } n' = 6\left(1 - \frac{n}{N}\right).$$

Mais n' est le vol. de grisou contenu dans $100 - n$ vol. de l'air grisouteux à analyser : la teneur x en grisou de cet air est donc :

$$x = \frac{n' \times 100}{100 - n} = \frac{100 - n}{100} \times 6\left(1 - \frac{n}{N}\right).$$

L'éprouvette Le Chatelier où s'opèrent le mélange et la vérification de l'inflammabilité à la forme ci-contre (fig. 80). Elle est prolongée à sa partie supérieure par un tube étroit permettant la lecture exacte des vol. de gaz ajoutés. Le vol. du mélange est limité à un trait marqué 100 laissant dans l'éprouvette assez d'eau pour bien brasser le mélange. Le tube supérieur est divisé en millièmes du vol. de gaz ainsi limité qui est de 200 cmc. L'orifice de l'éprouvette est étranglé pour pouvoir bien boucher l'éprouvette avec le pouce, même en l'agitant.

Fig. 80.

Pour faire une expérience, on remplit d'eau l'éprouvette sur une cuve à eau ; on y fait arriver le gaz combustible (gaz d'éclairage, ou grisou pur de la mine) par un tube en plomb de 2 mm. de d. intérieur pour avoir des bulles fines. On ramène le vol. observé à celui de la pression atmosphérique en le multipliant par $\frac{H-h}{H}$, h étant la hauteur de la colonne d'eau dans l'éprouvette au-dessus du niveau de la cuve. Puis on achève de remplir avec l'air de la mine jusqu'au trait 100, on retourne alors, on attend que l'eau ait rempli toute la partie étranglée, on agite vivement 5 secondes, puis on relève l'éprouvette en attendant qu'on soit prêt à provoquer l'inflammation.

On retourne alors brusquement l'éprouvette, et au moment où l'eau arrive dans le bas, on écarte le pouce et introduit vivement dans l'orifice une allumette en feu ou une petite flamme de gaz, et l'on voit si la flamme descend ou non jusqu'au fond de l'éprouvette. En employant toujours la méthode de la *fourchette* pour éviter des opérations inutiles, il suffit de 5 opérations : 1 litre d'air de la mine est donc suffisant pour un dosage.

On obtient de même la limite d'inflammabilité N du gaz employé : si l'on emploie du gaz d'éclairage, il faut renouveler fréquemment l'eau de la cuve à cause des vapeurs de benzine qui se condensent au bout de quelque temps à la surface de l'eau.

L'approximation est d'environ $^1/_{1000}$.

Pour une atmosphère *inflammable* de grisou, c'est par addition d'air qu'on procède dans une éprouvette sans partie rétrécie.

3° Appareil à combustion Coquillion-Le Chatelier (*Ann. Min.*, (9), 2, 469 ; 1892). — Le principe de cet app. consiste comme dans les app. Orsat à brûler le méthane d'un vol. déterminé d'air par un fil en platine porté à l'incandescence ; après combustion, on ramène au vol. initial et la différence de pression, jointe à l'équation de combustion de CH^4, permet de calculer la teneur en grisou de l'air essayé.

La chambre à combustion (fig. 81) est formée d'un tube en verre A, obturé d'un côté par une garniture en fer nickelé avec robinet pointeau pour l'introduction de l'air à analyser, de l'autre par un bain de mercure dont on fait affleurer le niveau à une pointe fixe en platine *a*, au moyen d'un flacon tubulé contenant du mercure et relié, d'une part à la chambre de combustion, de l'autre à un manomètre à air

libre B permettant de mesurer les pressions initiale et finale. La chambre de combustion est entièrement plongée dans l'eau dont un thermomètre C permet de prendre la temp. La combustion du grisou est obtenue en portant au rouge blanc par un courant électrique une spirale en fil fin de platine réunissant les tiges *a* et *b* en platine, reliées à la source électrique (accumulateur ou dynamo à main) et dont l'une est isolée. On fait passer le courant deux fois 15 secondes avec intervalle de quelques secondes : la temp. doit être comprise entre 1 300° et 1 600° et telle qu'on ne puisse pas distinguer les spires les unes des autres. Après la combustion, on attend une dizaine de minutes pour qu'il y ait équilibre entre la chambre de combustion et l'enceinte d'eau, et l'on fait de nouveau affleurer le niveau du mercure à la pointe *a*.

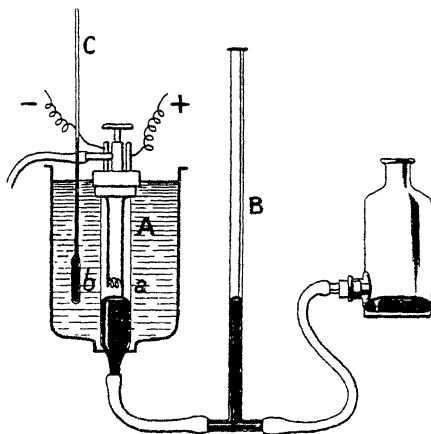



Fig. 81.

La teneur x en grisou de l'air analysé est donnée par la formule approchée :

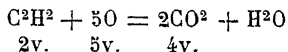
$$x = \frac{1}{2}\left(\frac{h - h'}{H + h - h'} - \frac{t - t'}{t + 273}\right)$$

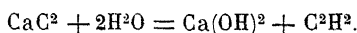
où h et t sont la pression et la temp. initiales avant combustion, h' et t' les mêmes données après combustion, et H la pression barométrique. Dans la plupart des cas, le second terme de la parenthèse est négligeable.

Pratiquement, on peut compter comme avec l'éprouvette sur une exactitude de 1 millième près pour la teneur ainsi obtenue ; mais l'app. à combustion a sur l'éprouvette l'avantage que l'habileté et l'attention de l'opérateur entrent moins en ligne de compte qu'avec l'éprouvette à limite d'inflammabilité, dont la détermination exige beaucoup d'attention, et depuis quelques années, les laboratoires de houillères emploient de préférence l'app. Coquillion-Le Chatelier.

117. Acétylène.

Propriétés analytiques et dosage. — L'acétylène ($C^2H^2 = 26{,}02$) est un gaz assez sol. dans l'eau, très sol. dans l'acétone, liquéfiable sous pression ; sa d = 0,920. Il est explosible sous pression et donne avec l'air un mélange explosif dangereux :

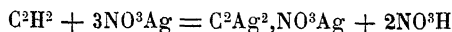
$$\underset{2v.}{C^2H^2} + \underset{5v.}{5O} = \underset{4v.}{2CO^2} + H^2O$$

On le produit par action de l'eau sur le carbure de calcium :

$$CaC^2 + 2H^2O = Ca(OH)^2 + C^2H^2.$$

Comme le carbure contient des sulfures, phosphures et azotures, le gaz contient quelques millièmes de H, PH^3, H^2S et NH^3. On peut le

purifier (sauf de l'hydrogène) en absorbant PH^3 par SO^4Cu neutre, H^2S par l'hydrate ferrique et NH^3 par $FeCl^2$, réactifs sans action sur C^2H^2.

C^2H^2 est fac[t] absorbé par une sol. amm. de Cu^2Cl^2 avec formation d'un pr. rouge d'acétylure cuivreux C^2H^2,Cu^2O. Il est aussi absorbable par une sol. amm. de NO^3Ag avec pr. blanc d'acétylure C^2H^2,Ag^2O ; avec NO^3Ag en liq. neutre ou acide, il donne un pr. blanc de C^2Ag^2, NO^3Ag ressemblant beaucoup à AgCl. SO^4Cu en sol. acide l'absorbe également.

On peut doser l'acétylène (après absorption des impuretés par les réactifs indiqués ci-dessus) soit par l'eudiomètre en se servant de l'équation de combustion, soit par la méthode de Chavastelon (*C. R.*, **125**, 245 ; 1897) en faisant réagir le mélange gazeux à étudier sur une sol. neutre à 10 p. 100 de NO^3Ag dans une burette de Bunte, suivant l'équation :

$$C^2H^2 + 3NO^3Ag = C^2Ag^2,NO^3Ag + 2NO^3H$$

et faisant un titrage de l'a. azotique mis en liberté.

118. Hydrocarbures liquides (pétroles) et solides.

a. **Essai industriel des pétroles.** — La valeur des pétroles dépend surtout de leur rendement en produits de densité et volatilité variées qu'on sépare dans l'industrie par distillation fractionnée.

Les essais exécutés dans les laboratoires industriels sur les pétroles bruts ou déjà distillés sont calqués sur les procédés de fabrication. On détermine d'abord la d. du liq. au moyen d'aréomètres ou de densimètres (en ramenant à 15°, au moyen de tables), puis on soumet un vol. déterminé à une distillation fractionnée en employant à peu près le même temps que dans une opération industrielle : les résultats varient en effet suivant l'intensité du chauffage, la dissociation pyrogénée des produits lourds, ou *cracking*, ne se faisant pas de la même manière, suivant la vitesse avec laquelle s'élève la temp. du liq. restant dans la cornue de distillation.

La méthode employée au Ministère du Commerce est la suivante (cf. *Le Pétrole* par Riche et Halphen ; J. B. Baillière, éd. Paris, 1896).

On place 600 cmc. dans une cornue tubulée en verre vert d'1 litre, entourée jusqu'à la partie inférieure du col par une enveloppe en tôle pour uniformiser la temp. ; un thermomètre passe dans la tubulure, son réservoir se trouvant à hauteur du bas du col de la cornue. On chauffe sur un fourneau à gaz en faisant durer l'opération de 7 h. 1/4 à 7 h. 3/4 : la temp. s'élève dans cet intervalle progressivement jusqu'à 300° (et plus si c'est nécessaire pour distiller la fin du pétrole jusqu'à obtenir un résidu sec de coke).

Les vapeurs sont dirigées dans un tube de verre long et étroit refroidi par un

courant d'eau circulant dans un manchon en sens inverse du liq. condensé. Celui-ci est recueilli dans des éprouvettes jaugées de 30 cmc. que l'on fait succéder les unes aux autres dès que l'on a obtenu les 30 cmc., en observant à chaque changement d'éprouvette la temp. du thermomètre.

Il reste généralement un peu de coke au fond de la cornue : on obtient son poids en pesant la cornue avant et après l'opération ; la 20e éprouvette n'est en général remplie qu'incomplètement,

On prend la densité du liq. de chaque éprouvette et l'on dresse comme il suit le tableau de la distillation :

N° D'ORDRE du fractionnement.	TEMPÉRATURES extrêmes.	DENSITÉ à 15°.	COLORATION	OBSERVATIONS
1	50° à 110°	674,4	blanc.	

Pour la pratique courante des laboratoires, on se contente en général de distiller 300 cmc. en 3 h. 1/2 en fractionnant au $^1/_{10}$.

L'essai des pétroles d'éclairage comporte aussi la détermination de leur point d'inflammabilité au moyen d'appareils spéciaux (en France, app. Granier donnant 35° et au-dessus pour les pétroles, moins de 35° pour les essences).

On fait aussi quelquefois les essais suivants : le pétrole raffiné mis en contact avec son vol. de SO^4H^2 concentré ne doit s'échauffer que de 5 à 10° au plus, tandis que s'il est mélangé d'huile de schiste ou de tourbe, la temp. s'élève beaucoup plus (jusqu'à 50°). La présence du soufre (sous forme de CS^2, de thiophène, etc.) se vérifie ainsi : on mélange 5 cmc. de pétrole, 2 cmc. d'ammoniaque et quelques gouttes de NO^3Ag dans une soucoupe et on allume ; s'il y a du soufre, le liq. noircit.

b. **Goudrons**. — Les goudrons de houille sont essayés comme les pétroles par distillation fractionnée, généralement sur des vol. de 7 à 8 litres dans des cornues en fonte de 15 litres de capacité.

c. **Bitumes et asphaltes**. — L'essai ordinaire comporte la détermination des matières minérales insol. dans le chloroforme (matières terreuses) et des matières bitumeuses subdivisées en : *pétrolène* (mélange de carbures C^nH^{2n}), *asphaltène* ($C^{26}H^{36}O^2$) et matières minérales solubles.

On traite à froid par le chloroforme 5 gr. d'asphalte bien pulvérisé : après 24 h. de digestion on décante sur filtre taré et lave à plusieurs reprises avec du chloroforme le résidu insol. de matières terreuses. La sol. chloroformique est évaporée en capsule tarée, et le résidu est pesé après dessiccation à 120° ; on chauffe ensuite à 250° un poids assez faible de ce résidu (0gr,3) dans une nacelle tarée, placée avec un thermomètre dans un tube en verre parcouru par un courant de CO^2 : la perte de poids représente le pétrolène, le résidu est l'asphaltène avec des matières minérales ; on pèse, puis calcine au rouge pour avoir les matières minérales solubles.

d. **Ozokérite**. — L'essai industriel de l'ozokérite ou cire minérale se fait aussi :

On détermine son point de fusion en en faisant un bourrelet autour d'une baguette de verre placée à côté du réservoir d'un thermomètre plongé dans un vase plein d'eau : on chauffe graduellement ; dès que l'ozokérite fond, elle vient flotter à la surface et on note alors la température.

On dose l'humidité par distillation à 120° d'un poids de 20 gr. environ dans une petite cornue, en recueillant l'eau et 5 p. 100 d'huile environ dans une éprouvette graduée : le vol. d'eau obtenu donne l'humidité.

Les matières terreuses sont obtenues par dissolution dans la benzine et filtration.

e. **Schistes bitumineux.** — L'essai des schistes bitumineux consiste à déterminer leur rendement, par distillation, en huile de schiste et produits ammoniacaux. La distillation sèche ne donne qu'une fraction des carbures liquides à cause de la décomposition pyrogénée des carbures lourds. Il est préférable d'opérer la distillation dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, qui diminue beaucoup le « cracking », par la méthode de G. Chesneau (*Ann. Min.*, (9), 3, 617 ; 1893) dérivant du procédé écossais de distillation des schistes.

500 gr. de schiste concassé en petits morceaux sont placés dans une cornue tubulée en grès de 1 litre, chauffée au R. S. dans un four à dôme (fig. 82), et traversée par

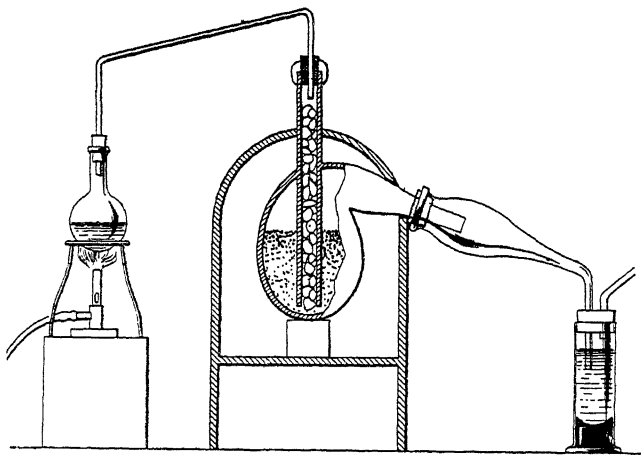



Fig. 82.

un courant de vapeur surchauffée (300 gr. environ d'eau chauffée à l'ébullition et arrivant en vapeur par un tube en cuivre au haut de la tubulure, puis se surchauffant au contact de pierre ponce concassée remplissant la tubulure jusqu'en bas). On recueille l'eau condensée (ammoniacale) et le goudron dans une éprouvette graduée ; une allonge en verre refroidie par un linge mouillé suffit en général pour la condensation (on peut, si l'on croit possible le dégagement de carbures légers, placer entre l'allonge et l'éprouvette un tube en verre plus ou moins long, également refroidi). A la fin quand on ne voit plus se condenser d'huile dans l'allonge, on donne un coup de feu pour chauffer la cornue au R. V.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES MATIÈRES ORGANIQUES

119. Principe de l'analyse élémentaire.

Les essais industriels qui précèdent doivent, pour des essais très précis, être complétés par une analyse pondérale exacte des éléments contenus dans la matière organique, savoir : le *carbone*, l'*hydrogène*, l'*oxygène* et l'*azote*, et, le cas échéant : le *soufre*, le *chlore*, le *phosphore*, etc. Ces opérations constituent l'*analyse élémentaire* des matières organiques dont le principe, posé par Lavoisier, consiste : 1° à brûler au moyen d'oxygène le carbone et l'hydrogène qui sont transformés en CO^2 et H^2O, dont le poids permet de trouver ceux des éléments ; 2° à doser l'azote (et S, Cl, P, etc. s'il y en a) dans une opération spéciale ; 3° et à obtenir finalement l'oxygène par différence.

Comme source d'oxygène, on se sert d'oxyde cuivrique produit par grillage de tournure de cuivre (CuO obtenu par calcination de $(NO^3)^2Cu$ est trop hygrométrique).

On doit vérifier d'abord si la matière organique contient ou non de l'azote, la marche à suivre pour le dosage de C et H différant suivant qu'il y a ou non de l'azote. Cette vérification se fait en chauffant avec de la chaux sodée la matière qui dégage NH^3 si elle contient N.

a. **Dosage du carbone et de l'hydrogène en poids (méthode de Liebig).** — La disposition habituelle de l'appareil est la suivante (fig. 83) :

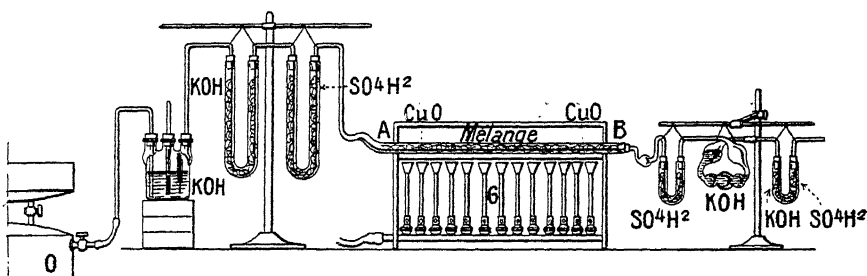



Fig. 83.

La matière organique mélangée avec CuO (chauffé puis refroidi dans l'exsiccateur) est placée au milieu d'un tube AB en verre vert peu fusible de $0^m,50$ à $0^m,80$ de longueur, entouré de clinquant pour empêcher sa déformation au rouge, et égaliser le chauffage obtenu au moyen d'une rampe à gaz ou d'une grille à combustion G. Le tube AB a été soigneusement desséché au préalable par chauffage dans une grande étuve, ou à défaut en y faisant circuler plusieurs fois de l'oxyde cuivrique chaud bien sec, qu'on revide.

Le tube AB est étiré à un bout et ouvert à l'autre. Le bout étiré est engagé dans

un caoutchouc permettant de le relier à un gazomètre à oxygène, avec app. intermédiaires à KOH et ponce sulfurique pour purifier l'oxygène de CO^2 et H^2O contenus. L'autre extrémité est obturée par un bouchon en liège percé d'un trou et communique avec des appareils absorbeurs tarés d'avance : tube à boule et tube en U à ponce sulfurique pour absorber l'eau, tube de Liebig à lessive de potasse suivi d'un tube en U à KOH en fragments et ponce sulfurique, pour absorber CO^2 et arrêter la vapeur d'eau dégagée par la potasse. On place au fond du tube AB de l'oxyde cuivrique sur quelques centimètres, ensuite le mélange intime de la matière et de CuO (mélange fait à part dans un mortier, ou dans le tube même au moyen d'un gros fil de fer bien poli tourné en spirale), puis du CuO encore tiède. Enfin, dans le cas où l'analyse qualit. a révélé de l'azote, on termine par une colonne de tournure de cuivre rouge de $0^m,30$ de long destinée à décomposer les produits oxygénés de l'azote.

Si la matière contient S, Cl ou Br, on place après la colonne de CuO une colonne de chromate de Pb fondu et concassé qui retient ces corps. Si elle contient des alcalis, on évite la production de carbonates alcalins en mélangeant la matière avec du bichromate de potasse.

S'il s'agit d'un liq., on le met dans une ampoule de verre mince qu'on noie dans le CuO et qui se brise pendant le chauffage.

On remplit le tube AB tenu verticalement, puis on le place horizontalement et donne de légères secousses pour ménager un petit conduit longitudinal à la partie supérieure : après quoi on dispose le tube sur la grille et établit les raccords.

On chauffe d'abord les deux extrémités du tube AB, puis on se rapproche progressivement du centre qu'on chauffe au rouge. Il faut éviter qu'il ne se condense de la vapeur d'eau en B, au sortir de la grille, car, une fois condensée, l'eau est difficile à vaporiser : on doit au besoin chauffer l'extérieur du tube avec une lampe à alcool, mais sans chauffer le bouchon qui dégagerait de la vapeur d'eau. Quand il ne se dégage plus rien, on brise la pointe A dans son caoutchouc et fait passer lentement le courant d'oxygène, nécessaire dans beaucoup de cas pour obtenir une combustion complète du carbone.

On laisse refroidir en aspirant de l'air ordinaire dépouillé de CO^2 et desséché, et une fois les tubes tarés pleins d'air, on les repèse : l'augmentation de poids des tubes à eau multipliée par 11, 18 p. 100 représente le poids d'H, et celle des tubes à CO^2 multipliée par 27,27 p. 100 représente le poids de C.

b. **Dosage de l'azote en volume (méthode de Dumas).** — Pour les combustibles minéraux on fait toujours le dosage de l'azote par les

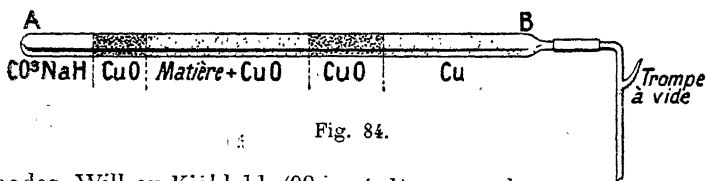



Fig. 84.

méthodes Will ou Kjeldahl (99 *a* et *b*) ; pour les matières organiques contenant une proportion plus grande d'azote, on dose celui-ci de préférence en volume par la méthode de Dumas.

La matière azotée mélangée de CuO comme dans l'app. précédent, est placée au milieu d'un tube à analyse organique AB de $0^m,80$ de long, entre deux colonnes de CuO (fig. 84). Au fond du tube est placé du CO^3NaH, et, à la sortie, on dispose une colonne de tournure de cuivre, oxydée au rouge puis réduite par H, pour avoir une surface plus poreuse.

Le tube AB est relié à un tube de dégagement de plus de 0m,76 de haut, se rendant dans une cuve à mercure. Ce tube à dégagement porte une tubulure permettant de faire le vide dans l'app. au début de l'opération, puis on ferme la tubulure avec le dard du chalumeau. On chauffe alors un peu le bicarbonate jusqu'à ce que le gaz dégagé soit entièrement absorbable par la potasse.

On place une éprouvette contenant un peu de lessive concentrée de potasse sur le tube à dégagement et l'on chauffe progressivement le tube AB de part et d'autre de la matière, en se rapprochant peu à peu du centre qu'on chauffe au rouge tant qu'il se dégage un gaz non absorbé entièrement par la potasse. Quand il ne se dégage plus rien, on balaye l'azote en rechauffant le bicarbonate.

La vapeur d'eau et CO^2 dégagés par la matière organique étant absorbés par KOH, le gaz contenu dans l'éprouvette n'est que de l'azote pur qu'il suffit de mesurer sur la cuve à eau.

c. **Dosage des autres éléments (Cl, S, P, etc.).** — Ce dosage n'a pas d'intérêt pour les analyses des produits minéraux naturels, sauf dans quelques cas particuliers, comme celui des combustibles minéraux, qui sera examiné plus loin.

ESSAI DES COMBUSTIBLES

Principes des différents modes d'essai. — Les combustibles se distinguent en *combustibles minéraux* : houilles, anthracites, lignites et cokes ; et *combustibles végétaux :* tourbe, bois, charbon de bois. Avec les uns et les autres, on fait des agglomérés au moyen de brai, par compression et chauffage.

Comme corps contenus, C et H dominent, puis O et N, enfin des matières minérales diverses d'où résulte le résidu de *cendres* fournies par la combustion : argile, pyrite, quelquefois calcaire, dans les houilles ; sels alcalins et de chaux à acides organiques dans les combustibles végétaux ; phosphates dans les uns et les autres.

La valeur industrielle d'un combustible pour le chauffage et la métallurgie dépendent des proportions relatives des corps combustibles (C et H), de la proportion de carbone se dégageant à l'état volatil par chauffage sous forme d'hydrocarbures ou restant fixe à l'état de charbon ou de coke, de la proportion et de la nature des cendres, enfin de son pouvoir calorifique (nombre de calories dégagées par la combustion complète de 1 kil. de combustible).

L'essai d'un combustible peut être fait à deux points de vue différents :

1° A un point de vue *scientifique* qui exige la connaissance exacte des proportions de chaque élément et entraîne d'une part l'*analyse élémentaire* du combustible par la méthode générale de l'analyse orga-

nique (119) donnant C, H et N directement et O par différence, puis l'*analyse complète des cendres*.

2° A un point de vue *industriel* qui exige seulement l'*analyse immédiate* du combustible en groupes principaux de matières pouvant être obtenus par des opérations simples : l'*humidité*, les *matières volatiles*, le *carbone fixe* et les *cendres*.

Il y a lieu de remarquer que l'analyse élémentaire n'a de valeur absolue que si le combustible est rigoureusement pur et ne contient pas de cendres, ce qui n'est jamais réalisé en pratique. Si le combustible contient en effet des proportions appréciables d'impuretés (argile ou calcaire, et souvent les deux), les données de l'analyse élémentaire perdent toute signification, puisqu'il est impossible de distinguer l'hydrogène des hydrocarbures de celui de l'eau dégagée par l'argile, et le carbone de la matière organique de celui du CO^2 dégagé par le calcaire, et que, de plus, le dosage de l'oxygène, obtenu par différence, est complètement faussé par ce dégagement de produits volatils de la *gangue* du combustible. Ce n'est donc qu'à condition de séparer cette gangue par des liquides appropriés (2) de façon à isoler le combustible pur, que l'analyse élémentaire effectuée sur celui-ci peut fournir des résultats intéressants, mais au prix de manipulations longues et délicates.

Il en résulte que, dans la plupart des cas, l'analyse immédiate, constituant l'essai industriel, donne des résultats tout aussi utiles au point de vue pratique que l'analyse élémentaire, surtout si l'on complète cette analyse immédiate par le dosage du soufre et du phosphore et par la détermination du pouvoir calorifique. Aussi se contente-t-on presque toujours de faire l'essai industriel des combustibles que nous décrirons seul, en renvoyant pour l'analyse élémentaire au *Traité d'analyse* de A. Carnot (t. II, p. 231) où est exposé en détail le mode opératoire adopté par Mahler et Goutal dans leurs études classiques sur cette question, et qui ne diffère de l'app. de Liebig qu'en ce que le combustible est placé dans une nacelle de porcelaine, de manière à pouvoir recueillir les cendres (ce qui oblige à opérer nécessairement dans un courant d'oxygène pour brûler la totalité du carbone).

120. Essais industriels des combustibles.

Les essais industriels des combustibles comportent une série d'essais qualitatifs, une analyse immédiate, le dosage du soufre et du phosphore, quelquefois l'analyse des cendres, enfin la détermination du

pouvoir calorifique. Ce qui suit s'applique principalement aux houilles, lignites et cokes.

a. ***Essais qualitatifs.*** — On chauffe au R. S. sur un bec Bunsen un petit fragment du combustible dans un tube à essai tenu presque horizontalement : il distille d'abord de l'eau qui se condense vers l'orifice du tube. On vérifie avec un papier de tournesol si elle est acide ou alcaline : si elle est *acide*, on a affaire à un *lignite* (dégagement d'a. acétique) ; si elle est *alcaline*, à une *houille* (eau ammoniacale). La temp. s'élevant, il distille des goudrons, et finalement, il reste du coke dont on examine l'aspect (pulvérulent, aggloméré ou boursouflé) en cassant l'extrémité du tube.

On fait un autre essai par combustion à l'air libre dans une capsule en observant comment brûle le charbon (flamme brillante ou fuligineuse), s'il se brise ou se boursoufle en brûlant, quelle est la couleur des cendres, etc.

Enfin, on fait un essai spécial du combustible réduit en poudre très fine en le faisant bouillir avec une lessive étendue de potasse : la tourbe, certains lignites, les houilles altérées par oxydation à l'air se dissolvent partiellement en donnant au liq. une couleur brune (acide ulmique, etc.).

b. **Analyse immédiate.** — Elle comprend les trois opérations suivantes : la *dessiccation* vers 100-110° donnant l'humidité, la *carbonisation en creuset fermé* donnant le poids du résidu fixe (coke = carbone fixe et cendres) et par différence les matières volatiles, enfin *l'incinération* donnant le poids des cendres.

1° Dessiccation (détermination de l'humidité). — L'humidité varie beaucoup suivant la durée d'exposition à l'air ; les houilles ordinaires en contiennent 0,5 à 3 p. 100, les houilles flambantes de 5 à 10 p. 100, les lignites jusqu'à 40 p. 100. Le coke, mouillé pour l'extinction à la sortie des fours, en contient souvent beaucoup.

La détermination de l'humidité est délicate pour les houilles et lignites : si l'on chauffe trop au-dessus de 100°, il se produit une combinaison lente de l'oxygène de l'air avec le charbon, donnant d'abord un accroissement de poids (fixation d'oxygène) puis une diminution (départ de produits oxycarbonés). Le mieux, pour diminuer l'accès de l'air, est d'opérer en petits tubes de verre tarés, sur 2 à 3 gr. de matière finement pulvérisée : pour les lignites et tourbes, on chauffe 5 à 6 h. à 100° : pour les houilles, 2 à 3 h. de 105° à 110° (le plus souvent d'ailleurs, pour des opérations industrielles courantes, on fait la dessiccation des houilles sur 2 à 5 gr. en capsule de platine, jusqu'à poids constant). Pour les cokes, il n'y a aucune précaution spéciale à prendre : on place un poids très fort (100 à 200 gr., à cause du défaut d'homogénéité) en menus fragments dans une capsule tarée qu'on chauffe 2 h. entre 150° et 180°.

2° Carbonisation (matières volatiles). — Le rendement en matières volatiles et coke s'obtient en calcinant à l'abri de l'air un poids déterminé du combustible à essayer. Ce rendement dépend essentiellement, toutes choses égales d'ailleurs, de la rapidité avec laquelle le combustible est échauffé, le mode de décomposition des hydrocarbures contenus dans le combustible variant avec cette rapidité et par suite avec la capacité calorifique et la temp. de la source de chaleur comparée avec le poids et les dimensions du récipient contenant le combustible. Le fait est bien connu dans la fabrication du gaz d'éclairage : 100 kil. de

houille qui chauffée au R. S. (700°) rend 19^{mc},7 de gaz et 9^{kg},64 de goudrons et benzol, donne 28^{mc},8 de gaz et 6 ^{g}11 de goudrons et benzol si on la chauffe au R. V. (900°). Le même poids de houille maigre (2 gr.) chauffée pendant le même temps sur le même bec Berzélius donnera p. e. 9 p. 100 de matières volatiles dans un creuset de platine de 50 cmc. de capacité, pesant 45 gr., et 11 p. 100 dans un creuset de 20 cmc., pesant 15 gr. Quel que soit le mode de carbonisation adopté, on ne doit donc lui attribuer qu'une *valeur relative,* spéciale à ce mode, et pour être comparables entre eux, les résultats doivent être obtenus en opérant toujours rigoureusement de la même manière.

Les combustibles, en dehors du cas des gazogènes, étant presque toujours brusquement portés à très haute temp. dans les foyers industriels, le mode d'essai se rapprochant le mieux des conditions de la pratique doit donc être celui qui porte le plus rapidement possible le combustible à une temp. très élevée, toujours la même : le mode opératoire suivant paraît bien répondre à ces conditions (G. C.; méthode du Bureau d'Essais de l'Ecole des Mines).

On place 2 gr. de charbon cru, passé au tamis de 36 mailles au cm², dans un petit

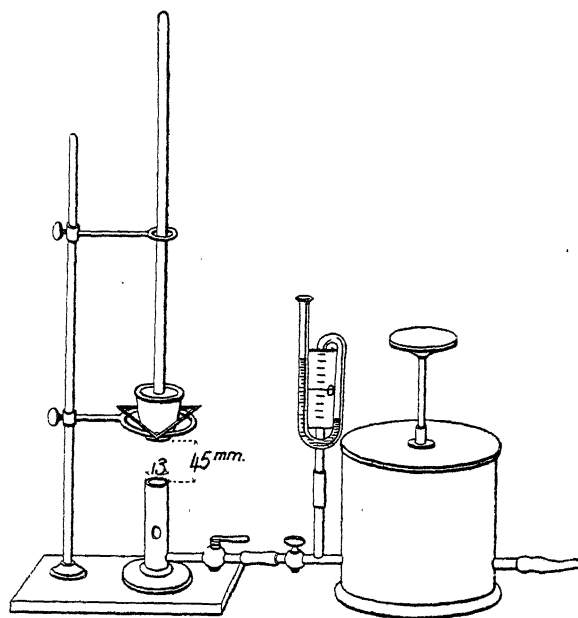



Fig. 85.

creuset de platine taré de 20 cmc. environ de capacité, pesant 15 gr., posé sur un triangle en fil de platine fort (fig. 85). On le recouvre avec un couvercle en forme d'as-

siette, très bien ajusté, dont le creux est garni d'une rondelle épaisse d'amiante. On pose sur ce couvercle la pointe émoussée d'une tige en fer, pesant 650 gr., maintenue verticalement par un support et destinée à assurer par son poids la fermeture, même si le dégagement du gaz est très rapide.

Le fond du creuset est à 45 mm. au-dessus d'un fort bec Bunsen de 13 mm. de diamètre dont la flamme enveloppe tout le creuset. Ce bec est alimenté par du gaz passant dans un régulateur Moitessier, dont la pression à la sortie est exactement réglée à 80 mm. d'eau.

Tout étant en place, on donne le gaz à la pression susdite et on allume, sans toucher à l'appareil. Quand toute trace de gaz combustible a disparu sur les bords du couvercle (temps variant de 3 à 5 min. suivant la nature du charbon) on chauffe encore 3 min. exactement, puis on coupe l'admission du gaz et laisse refroidir 3 min. au bout desquelles on soulève la tige en fer et place le creuset sans toucher au couvercle, dans un exsiccateur à $CaCl^2$. On pèse après refroidissement complet, le couvercle enlevé : la perte de poids, diminuée de l'humidité à 105°, représente les matières volatiles. En opérant ainsi, les résultats pour un même charbon ne diffèrent pas de plus de 1 à 2 millièmes, même avec les lignites.

Après pesée, on détache le coke et voit s'il est aggloméré, boursouflé, friable, pulvérulent, etc.

Dans quelques laboratoires industriels, on fait des essais sur une série de creusets à la fois (creusets en porcelaine) placés dans une caisse, dont les vides sont remplis de charbon pulvérulent, et chauffée dans un grand moufle : ce genre d'essai évite complètement les rentrées d'air, mais donne un chauffage à allure très lente.

3° Incinération (détermination des cendres). — On opère soit directement sur le combustible cru, soit sur le coke obtenu dans l'opération précédente. La combustion complète du carbone est facile pour le bois et le lignite, difficile pour la houille, très difficile pour l'anthracite et le coke.

On opère sur 1 à 5 gr. de combustible finement pulvérisé et placé dans une capsule de porcelaine ou de platine : on recouvre d'abord avec le couvercle pour éviter les pertes par décrépitation et chauffe progressivement, au moufle ou sur bec Bunsen, jusqu'au R. S., découvre et chauffe au R. V. plus ou moins longtemps, jusqu'à disparition complète du charbon. Le mieux est de ne chauffer qu'au R. S. et très longtemps au moufle, en retirant de temps en temps la capsule, laissant un peu refroidir, puis remuant la masse avec un fil très fin de platine pour brasser la matière : avec 5 gr. de houille l'opération dure ainsi au moins 6 h. (B. E.). Si l'incinération est très difficile (cokes ou anthracites) on peut l'activer en retirant la capsule, la laissant refroidir. et mouillant avec quelques gouttes d'alcool qui aplatit les cendres et fait apparaître les grains de charbon non encore brûlés, puis recalcinant. On pèse, et déduit le poids des cendres du coke obtenu précédemment pour avoir le carbone fixe.

On a alors les données nécessaires pour dresser comme il suit le tableau de l'analyse industrielle du combustible (exemple de charbon maigre pur) :

Humidité à 100/110°	1,85
Matières volatiles	10,15
Carbone fixe	86,30
Cendres	1,70
TOTAL	100,00

c. **Dosage du soufre et du phosphore.** — Ces dosages sont très importants pour les houilles et cokes employés dans la métallurgie du fer.

Soufre. — Le dosage du soufre se fait généralement sur le combustible cru par la méthode Eschka : on mélange intimement dans un creuset de platine 1 gr. de combustible finement pulvérisé, 0,5 gr. de CO^3Na^2 pur et sec et 1 gr. de MgO calcinée ; on chauffe pendant 1 h. la partie inférieure du creuset. incliné et ouvert,

en brassant avec un fil de platine, et en se servant pour le chauffage d'une *lampe à alcool*, pour éviter le soufre que contient le gaz d'éclairage. Après refroidissement, on reprend par 100 cmc. d'eau chaude, lave le creuset, ajoute au liq. de l'eau bromée en excès pour oxyder les sulfures alcalins, fait bouillir et filtre : le filtrat est acidulé par HCl et traité par $BaCl^2$ qui précipite le soufre à l'état de SO^4Ba.

Il est bon de faire un essai à blanc pour s'assurer que CO^3Na^2 et MgO ne contiennent pas de soufre.

Cette méthode donne le *soufre total* contenu dans le combustible à l'état de pyrite, de sulfates ou de sulfures organiques.

Si l'on fait une détermination du pouvoir calorifique à la bombe Mahler (120 *e*), on peut faire aisément un bon dosage de soufre en se servant de l'eau de lavage de la bombe pour y doser par $BaCl^2$ le soufre des pyrites et des sulfures organiques, entièrement passé à l'état de SO^4H^2 par la combustion dans l'oxygène sous pression.

Phosphore. — Le phosphore se dose dans les cendres du combustible par le phosphomolybdate d'amm. On humecte d'HCl concentré 1 à 2 gr. de cendres, laisse digérer, évapore à sec pour insolubiliser SiO^2, reprend par HCl, ajoute 200 cmc. d'eau, fait digérer au B. M., filtre, évapore le filtrat à sec avec NO^3H pour éliminer HCl, reprend par NO^3H étendu, filtre et précipite par le R. molybdique (104*d*).

d. **Analyse complète des cendres.** — Comme la composition des cendres peut jouer un rôle important en métallurgie, il est parfois nécessaire d'en faire une analyse complète.

On brûle un poids suffisant de combustible pour obtenir 1 à 2 gr. de cendres et on procède à l'analyse comme pour une argile (187 *a*). Les cendres de la plupart des houilles contiennent en effet, comme les argiles, SiO^2, Al^2O^3, quelquefois CaO et MgO, presque toujours Fe^2O^3 provenant de CO^3Fe ou de pyrite, et dans ce dernier cas les cendres peuvent contenir des sulfates ; il y a souvent des phosphates, parfois des arséniates si la houille contenait du mispickel.

L'analyse des cendres peut d'ailleurs donner des résultats très différents de ceux du combustible cru pour S, As, etc. qui se volatilisent plus ou moins pendant la combustion.

e. **Détermination du pouvoir calorifique.** — C'est la donnée la plus importante au point de vue de la prévision du rendement des combustibles employés pour le chauffage industriel, et sa détermination, exceptionnelle autrefois, est devenue une opération courante des laboratoires métallurgiques.

1° ***Bombe calorimétrique (Obus Mahler).*** — L'app. habituellement employé pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles est l'obus Mahler, dérivant de la bombe calorimétrique de Berthelot et Vieille, où le revêtement intérieur en platine destiné à éviter l'oxydation du fer (acier nickelé) des parois de l'obus, est remplacé par un revêtement plus économique en émail. La combustion y est effectuée à vol. constant dans de l'oxygène à 25 atm. de pression.

L'obus Mahler (fig. 86) a une capacité de 654 cmc. ; ses parois ont 8 mm. d'épaisseur. Il est obturé par un bouchon à vis serrant une rondelle de plomb. Le bouchon porte un robinet pointeau qui sert à l'introduction de l'oxygène : il est traversé par une électrode en platine isolée, prolongée à l'intérieur de l'obus par une tige de platine E. Une deuxième tige de platine fixée au bouchon soutient une capsule plate en platine C dans laquelle on place la matière à brûler. Celle-ci est enflammée par le contact d'une petite spirale en fil de fer F, qu'un courant électrique (dynamo, accumulateur ou courant de ville) brûle au moment voulu et qui joue ainsi le rôle d'amorce.

La bombe est immergée dans l'eau d'un calorimètre ordinaire : l'uniformité de la temp. en tous les points de cette eau est assurée au moyen d'un agitateur hélicoïdal Berthelot, commandé par une combinaison cinématique permettant d'imprimer aisément au système un mouvement régulier.

Fig. 86.

Voici un exemple de détermination du pouvoir calorifique d'un charbon (échantillon du tableau précédent) au moyen de l'obus Mahler, d'après cet auteur (*Bull. Soc. Enc.*, (4) **7**, 319 ; 1892).

Le poids essayé est 1 gr. On ajuste le fil de fer F, d'un poids connu ($0^{gr},025$) servant d'amorce. Après avoir introduit le tout dans l'obus, on serre fortement le bouchon de la chambre de combustion, que l'on saisit à cet effet entre les mâchoires d'un étau.

On remet alors le robinet pointeau de l'obus en communication avec un réservoir d'oxygène comprimé (oxygène provenant de la distillation fractionnée de l'air liquide et dénué de tout gaz combustible), au moyen d'un tube muni d'un robinet et d'un manomètre et on le laisse entrer *très lentement* (pour ne pas soulever les grains de la prise d'essai) dans l'obus jusqu'à ce qu'il marque 25 atmosphères. On ferme le robinet du tube puis le robinet pointeau, et l'on détache le tube de communication de l'obus avec le réservoir d'oxygène, puis l'on place l'obus dans le calorimètre. On dispose dans celui-ci le thermomètre et l'agitateur et l'on y verse l'eau préalablement jaugée. On agite quelques instants le liq. et abandonne le système pendant un certain temps pour qu'il y ait équilibre de temp. entre ses diverses parties.

On note la temp. de min. en min. pendant 4 ou 5 min. p. e. ; puis on met le feu au combustible en faisant passer le courant de la source électrique. L'inflammation a lieu aussitôt ; la combustion est presque instantanée, mais la transmission de la chaleur à l'eau du calorimètre prend quelques min. On note la temp. une demi-minute après la mise en feu, puis à la fin de la minute d'inflammation. On continue les observations thermométriques de min. en min. jusqu'au point à la suite duquel le thermomètre commence à descendre régulièrement, point qui est le maximum.

On continue l'observation pendant 5 min. encore pour déterminer la loi que suit le thermomètre après le maximum. Pendant toute la durée des observations, on doit avoir soin de faire fonctionner régulièrement l'agitateur.

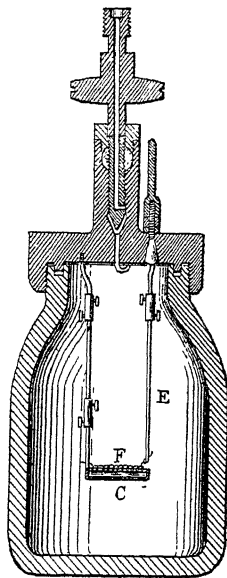
On a alors les éléments principaux pour le calcul de la chaleur dégagée. Lorsque les matières organiques contiennent de l'azote, ce qui est le cas des houilles, l'oxygène sous pression le transforme en a. azotique (ce qui ne se produirait pas à la pression ordinaire) : il faut donc pour obtenir le pouvoir calorifique exact du charbon considéré, faire subir à la chaleur totale dégagée dans la combustion une correction due à ce phénomène[1]. Pour cela on lave l'intérieur de l'obus avec un peu d'eau dans laquelle on détermine par titrage le poids d'a. azotique formé.

La chaleur Q dégagée par la combustion de la matière est donnée par l'équation :

$$Q = (\Delta + \alpha)(P + P') - (0,23\, p + 1,6\, p')$$

dans laquelle :

Δ représente l'élévation brute de temp. de l'appareil ;

α la correction du refroidissement ;

[1] Avec les matières pauvres en hydrogène comme le coke, et incapables par conséquent de fournir par combustion assez d'eau pour former NO^3H, il convient de mettre un peu d'eau au fond de la bombe sans quoi on n'obtiendrait que NO^2.

P le poids de l'eau contenue dans le calorimètre;
P' l'équivalent en eau de l'obus et de ses accessoires, oxygène compris [1] :
p le poids de l'a. azotique formé ;
p' le poids de la spirale de fer;
0,23 la chaleur de formation de 1 gr. d'a. azotique ;
1,6 la chaleur de combustion de 1 gr. de fer.

(La formule ne tient pas compte de la petite qté d'a. sulfurique résultant de l'oxydation de la pyrite que peut contenir l'échantillon et qui se trouve dosée comme a. azotique. L'erreur est pratiquement négligeable pour des charbons assez purs. Si le charbon était très pyriteux, on en tiendrait compte sachant que la réaction correspond à $0^c,73$ par gramme d'SO^4H^2.)

Dans le cas présent, on a trouvé :

$$P = 2200 \quad P' = 481 \quad 0,23\,p = 0^c,0345 \quad 1,6\,p' = 0^c,0400.$$

On détermine Δ et α d'après les observations suivantes des temp. :

PÉRIODE PRÉLIMINAIRE		COMBUSTION		PÉRIODE CONSÉCUTIVE	
	Degrés.		Degrés.		Degrés.
0 minute	15,20	3 minutes 1/2. . . .	16,60	7 minutes.	18,32
1 —	15,20	4 —	17,92	8 —	18,30
2 —	15,20	5 —	18,32	9 —	»
3 —	15,20	6 —	18,34	10 —	»
Combustion.		Maximum.		11 —	18,26

et en prenant les règles pratiques suivantes qui conviennent pour un app. du type en question :

1° La loi de décroissance de temp. observée à la suite du maximum représente la perte de chaleur du calorimètre avant le maximum, et pour une minute considérée, à la condition que la temp. moyenne de cette minute ne diffère pas de plus de 1 degré de la temp. du maximum ;

2° Si la temp. considérée diffère de plus de 1 degré, mais de moins de 2 degrés de la temp. du maximum, le chiffre qui représente la loi de décroissance au moment du maximum, diminué de 0,005, donne encore la correction cherchée.

La loi de variation de la temp. dans le calorimètre est, durant la période préliminaire, exprimée par :

$$\alpha_0 = \frac{15,20 - 15,20}{3} = 0.$$

La loi de variation de la temp. après le maximum est :

$$\alpha_1 = \frac{18,34 - 18,26}{5} = 0^o,016.$$

La variation brute de température a été :

$$\Delta = 18,34 - 15,30 = 3^o,14.$$

D'après les règles précédentes, le système a perdu pendant les minutes (4 à 5) (5 à 6) une qté de chaleur correspondant à $2\,\alpha_1 = 0,032$, et pendant la demi-minute

[1] Cet équivalent P' peut se déterminer par diverses méthodes : soit par la connaissance exacte des poids des diverses parties de l'appareil; soit en faisant brûler un même poids d'un corps à composition fixe, la naphtaline p. e., dans deux expériences où l'on fait varier le poids P de l'eau versée dans le calorimètre ce qui donne deux équations d'où l'on tire Q et P' ; soit au moyen d'une seule expérience, en brûlant dans le calorimètre un poids connu d'une matière dont la chaleur de combustion a été très exactement déterminée; soit enfin en versant dans le calorimètre un poids connu d'eau chaude, prise à 60° p. e.

$\left(3\,\frac{1}{2}\text{ à }4\right)$ il a perdu une qté de chaleur représentée par $\frac{1}{2}$ $(\alpha_1 - 0{,}005) = 0{,}005$ en s'arrêtant aux millièmes de degrés ; α_0 étant nul (il pourrait être positif ou négatif et dans ce cas on devrait retrancher ou ajouter $\frac{1}{2}\,\alpha_0$ pour tenir compte de la chaleur gagnée ou perdue de ce chef par le calorimètre pendant la minute 3 à $3\,\frac{1}{2}$), la différence de température corrigée $\Delta + \alpha$ s'établit ainsi :

Δ	(différence de température brute)	3°,140
$\alpha =$	correction (4,5) (5,6) 0,016 × 2.	0°,032
	correction (3 1/2,4)	0°,005
	correction (3,3 1/2)	0°,000
	$\Delta + \alpha =$	3°,177 soit 3°,18.

Il vient alors pour la qté de chaleur dégagée : 3,18 × 2681 = 8cal, 5256
dont il faut déduire 0cal,0345 + 0cal,040. . . . . = 0 , 0745
Le pouvoir calorifique cherché est donc. 8cal, 4511
ou pour 1 kil. de charbon : 8 451 calories.

2° ***Formules empiriques.*** — On peut, dans le cas des *houilles proprement dites* seulement, calculer empiriquement d'une façon assez exacte le pouvoir calorifique lorsqu'on a déterminé au préalable la composition de la houille.

Dulong a donné le premier une formule approchée de ce genre :

$$P = 8\,080\,C + 34\,462\left(H - \frac{O}{8}\right)$$

P étant le nombre de calories par kil., C, H et O désignant les proportions, rapportées à 1 gr. de matière, de carbone, hydrogène et oxygène trouvées par l'analyse élémentaire. Les essais à l'obus Mahler ont prouvé que cette formule est confirmée assez exactement pour les houilles ; les lignites donnent des écarts importants.

E. Goutal a proposé (*C. R.*, **135**, 477 : 1902) la formule suivante basée exclusivement sur les données de l'analyse immédiate :

$$P = 82\,C + aV.$$

Dans cette formule P représente le nombre de calories par kil., C le carbone fixe (coke moins les cendres) et V les matières volatiles (perte à la calcination moins l'humidité) rapportés à 100 p. du combustible cru, enfin a un coefficient variable

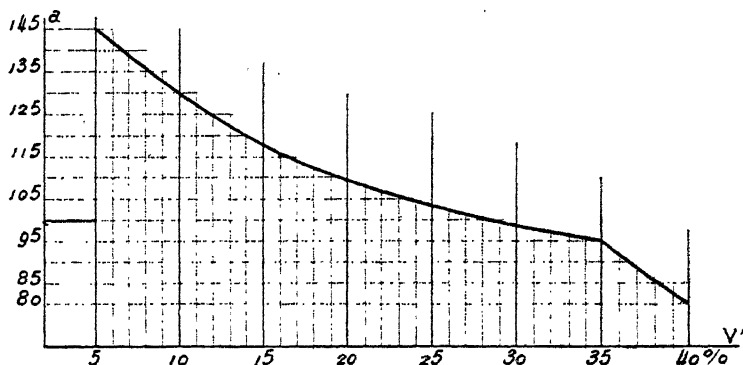



Fig. 87.

dépendant de V : ce coefficient a, spécial à chaque combustible, s'obtient au moyen d'une courbe construite en prenant pour abscisses les teneurs en matières volatiles

V' des combustibles supposés purs, sans humidité ni cendres $\left(V' = 100 \dfrac{V}{C+V}\right)$, et pour ordonnées les valeurs correspondantes de *a* déduites des mesures calorimétriques à l'obus Mahler ; la fig. 87 donne la courbe obtenue comme moyenne de plus de 600 mesures faites sur des charbons de nature très variées.

En calculant ainsi le pouvoir calorifique, l'écart est rarement de plus de 1 p. 100 de la valeur réelle et n'est souvent que de 0,1 p. 100. La méthode n'est valable que pour des valeurs de V' comprises entre 5 et 40 p. 100.

BORE

B = 11,0

Etat naturel. — Le bore existe à l'état d'acide borique dans les terrains volcaniques : vapeurs des *soffioni*, dépôts de *sassoline* = $B(OH)^3$ sur les bords des *lagoni* de Toscane ; et à l'état de *borates* dont il existe un grand nombre plus ou moins complexes : le *borax* $B^4O^7Na^2$, 10 H^2O (Thibet, Californie), le borate de chaux ou *pandermite* 4 B^2O^3, 3 CaO, 6 H^2O (Asie Mineure), la *boracite* $(4\ B^2O^3, 3\ MgO)^2 MgCl^2$ (Stassfürt), la *boronatrocalcite* $(B^4O^7)^3 Ca^2Na^2$ (Amérique du Sud), etc. Beaucoup de silicates complexes (tourmaline, datholite, etc.) renferment de l'a. borique.

Les eaux minérales en contiennent souvent (Wiesbaden, Royat, Luchon) ; il y en a des traces dans l'eau de mer.

De nombreux silico-borates, ou silico-fluoborates sont employés comme émaux.

121. Propriétés analytiques de l'acide borique et des borates.

De tous les composés du bore on n'a à envisager en analyse minérale que l'acide borique et les borates.

a. **Acide borique : $B(OH)^3$ = 62.02.** — L'a. borique se présente sous forme de paillettes blanc nacré, onctueuses, inaltérables à l'air, ne perdant pas d'eau dans le vide à la temp. ordinaire.

Chauffé, l'a. borique fond dans son eau de cristallisation, perd peu à peu cette eau, se boursoufle, devient anhydre au R. S. et éprouve la fusion ignée : ainsi fondu au rouge, il décompose les carbonates et se combine fac[t] à beaucoup d'oxydes métalliques en donnant des verres diversement colorés. Il se volatilise lentement au R. V. L'a. borique cristallisé a pour d. 1,48 ; fondu 1,83.

L'a. borique est peu sol. dans l'eau froide, assez sol. dans l'eau chaude : 1 litre d'eau dissout 29 gr. d'acide à la temp. de 12° et 168 gr. dans l'eau chaude. A l'ébullition, la sol. d'a. borique perd de cet acide, fac[t] entraînable par la vapeur d'eau. La sol. d'a. borique fonctionne comme un acide très faible (sans action sur l'hélianthine et donnant des virages confus avec la phtaléine). L'a. borique est sol. dans l'alcool auquel il se combine partiellement en donnant un éther : cette sol. brûle avec une flamme verte.

b. **Borates métalliques**. — Les sels de l'a. borique normal $B(OH)^3$ sont à peine connus, car l'a. borique partage avec les acides faibles la tendance à former des acides condensés avec élimination de mol. d'eau : le plus important est $4B(OH)^3 - 5H^2O = B^4O^7H^2$ donnant le biborate de soude ou *borax* $B^4O^7Na^2$, $10H^2O$.

Les borates alcalins sont seuls très solubles et à réaction alcaline ; les autres borates sont peu sol. : ils sont transformés en borates sol. par fusion avec CO^3Na^2. Aucun borate obtenu par précipitation n'est assez insol. pour servir en analyse ; ce n'est qu'après calcination au rouge que les borates de Ca et de Mg deviennent insol. dans l'eau.

L'eau dissocie les borates, même alcalins : comme ils sont toujours fortement hydrolysés, l'eau bouillante finit par enlever presque tout l'acide borique aux borates dont les oxydes sont insol. dans l'eau.

Presque tous les borates sont fusibles au rouge et passent par l'état pâteux comme les silicates.

Tous les borates sont sol. dans HCl et NO^3H. Les sol. acides de borates additionnés d'alcool perdent fac[t] leur a. borique par formation d'éther borique volatil : le plus volatil est le borate de méthyle $BO^3(CH^3)^3$.

Avec les réactifs ci-après, les borates en sol. donnent les caractères suivants (dont aucun n'est bien net) :

BaCl². — Pr. blanc sol. dans une grande qté d'eau, dans les acides et les sels amm. (le borate de Ba étant très hydrolysé agit en effet comme de la baryte libre sur les sels amm. et se dissout en dégageant NH^3).

NO³Ag. — Pr. blanc en sol. concentrée, sol. dans NO^3H et NH^3 ; pr. gris jaunâtre (Ag^2O libre) en sol. très étendue.

Papier de curcuma. — Le papier de curcuma trempé dans une sol. de borate légèrement acidulée par HCl, brunit par dessiccation à l'étuve à 100° ou dans une capsule chauffée ; cette couleur passe au noir bleuâtre quand on trempe le papier dans CO^3Na^2.

Coloration des flammes. — Les borates additionnés d'a. sulfurique concentré, ou l'a. borique libre, colorent en vert jaunâtre la flamme de l'alcool.

On obtient le maximum de netteté pour ce caractère en opérant ainsi : on met l'a. borique ou le borate dans une petite capsule, mouille avec SO^4H^2 concentré, puis délaye dans une petite qté d'alcool éthylique (ou mieux méthylique), laisse digérer quelques min., puis chauffe et enflamme les vapeurs. Il ne faut pas chercher à chauffer au rouge le corps solide, car B^2O^3 se volatilise bien mieux dans les vapeurs d'alcool à cause de la production d'éther.

Si l'on part d'une dissol., il faut évaporer d'abord à sec, la coloration ne se produisant bien qu'avec beaucoup d'a. borique pour peu d'SO^4H^2 et d'alcool.

Bien entendu, pour que la coloration verte soit caractéristique, il ne faut dans l'essai ni Cu, ni Ba (ni chlorures métalliques qui donnent CH^3Cl brûlant en vert). La présence de certaines substances (a. phosphorique, a. tartrique) empêche la coloration de l'a. borique de se produire.

S'il y a très peu de matière, il faut opérer autrement : on broie le borate avec 4 p. de SO^4KH et 1 p. de CaF^2 (réactif de Turner), place sur fil de platine et porte à la base de la flamme d'un Bunsen : il se forme BF^3 qui colore la flamme en vert encore mieux que l'a. borique.

Au spectroscope, les flammes colorées en vert par l'a. borique donnent les raies suivantes :

Une raie très nette au Bunsen $\lambda = 548{,}0$!! dans le vert.
Une bande diffuse. . . . . . $\lambda = 519{,}2$, dans le vert.
— — . . . . $\lambda = 494{,}1$ à la limite du vert et du bleu.

La recherche qualit. de l'a. borique ne donne que des résultats incertains à moins qu'il n'y en ait beaucoup ; on n'a en somme de caractère net que la coloration verte des flammes, qui est très fugitive s'il y a peu d'a. borique.

MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ACIDE BORIQUE

A part le cas de l'a. borique libre se trouvant seul en dissol., le dosage de l'a. borique dans les borates naturels ou artificiels est l'un des plus difficiles et des moins précis de l'analyse minérale, d'une part à cause de l'absence de composés parfaitement insol., et d'autre part à cause des pertes par volatilisation ou entraînement d'a. borique.

Dans la plupart des cas, on se résout à doser l'a. borique par différence après avoir constaté sa présence qualit. d'une façon certaine.

Dans le cas où l'a. borique est libre ou à l'état de borate de potasse ou de soude on peut employer une méthode volumétrique très expéditive et assez exacte (méthode de Copaux).

Comme dosages pondéraux, les plus précises parmi les nombreuses méthodes qui ont été proposées sont : le dosage à l'état de fluoborate de potassium (méthode de Stromeyer), et le dosage au moyen de l'éther méthylborique qui convient particulièrement au cas de faibles qtés d'a. borique (méthode de Rosenbladt).

122. Dosage volumétrique de l'acide borique en solution.

L'a. borique étant un acide faible et ses sels étant fortement hydrolysés, ne donne soit libre, soit en sol. saline que des virages confus avec les différents indicateurs colorés (39). Mais il possède la propriété spéciale (Klein) de former avec les composés organiques plusieurs fois hydroxylés comme la glycérine, la mannite, etc. des acides complexes qui ont une réaction beaucoup plus acide que l'a. borique lui-même, et donnent un virage net avec la phtaléine ; c'est vraisemblablement le radical monovalent BO (boryle) qui remplace l'H de l'hydroxyle OH dans ces composés organiques.

C'est sur cette propriété et sur l'absence totale d'action de l'a. borique sur l'héliantine qu'est basée la méthode de Copaux (*C. R.*, **127**, 756; 1898) applicable à l'a. borique en solution et aux borates de potasse ou de soude. Les liqueurs ne doivent contenir ni sels ammoniacaux qui suppriment tout virage net de la phtaléine, ni CO^2 qui est un acide de force analogue à $B(OH)^3$ et agit à peu près comme lui, ni HF, et ne renfermer que des chlorures ou sulfates de K ou Na.

On prépare :

1° Une sol. aq. de soude caustique à 10 gr. environ par litre, décarbonatée par ébullition en présence de chaux éteinte;

2° Une sol. alcoolique de glycérine contenant 2 vol. de glycérine à 30° pour 1 vol. d'alcool éthylique à 95° destiné à rendre la glycérine plus fluide. Cette sol. doit être *rigoureusement neutre*. Comme la glycérine est presque toujours acide, il faut y ajouter deux gouttes de phtaléine et verser la sol. de soude jusqu'à apparition exacte de la coloration rose.

La matière pesée (a. borique ou borate de K ou Na) étant dissoute dans un petit vol. d'eau (5 cmc. p. e.) on colore la sol. en jaune par deux gouttes d'hélianthine et l'on sature par SO^4H^2 ou HCl jusqu'à virage exact au rose : l'a. borique est ainsi entièrement libéré (s'il y avait des carbonates alcalins, il faudrait évaporer à sec à une douce chaleur pour expulser CO^2, puis redissoudre dans 5 cmc. d'eau). On ajoute alors à la liq. un vol. mesuré de la glycérine alcoolisée, double environ du vol. de la liqueur, puis on ajoute 3 à 4 gouttes de phtaléine et verse la soude titrée jusqu'à apparition de la teinte rose.

On prend alors un poids déterminé (environ 0gr,5) d'hydrate borique $B(OH)^3$ purifié par cristallisation et séché dans le vide en présence d'SO^4H^2 concentré. On le dissout dans un vol. d'eau égal à la somme des vol. d'eau, d'acide et d'alcali employés dans l'opération précédente; on ajoute la même qté de glycérine et sature par la soude titrée en présence de la phtaléine.

Le rapport des vol. de soude versés dans les deux opérations permet de déterminer la teneur en $B(OH)^3$ (dont 100 p. correspondent à 56,43 p. d'anhydride B^2O^3).

123. Dosage de l'acide borique dans les borates insolubles.

Si l'on se contente de doser B^2O^3 par différence on peut, dans la plupart des cas, ne pas s'en inquiéter et le laisser partir avec les eaux de lavage. La seule précaution à prendre, c'est, si l'on a à exécuter une pr. en sol. alcaline (par l'amm. p. e.) de redissoudre le pr. lavé et de recommencer la pr. pour éliminer complètement l'a. borique entraîné dans le premier pr.

On peut aussi se débarrasser de l'a. borique en faisant digérer la matière avec un excès d'HF dans une capsule de platine, puis au bout d'1 h. on verse goutte à goutte SO^4H^2 en excès, chauffe pour chasser tout le bore à l'état de BF^3, et évapore à sec au R. S. pour n'avoir plus que des sulfates.

On peut encore rentrer dans la méthode volumétrique précédente en faisant une fusion de la matière avec CO^3Na^2, et reprendre par l'eau qui enlève le borate de soude et laisse des carbonates ou oxydes. La sol.

alcaline est titrée comme on vient de le voir (122). Elle ne doit contenir bien entendu aucun corps gênant le virage de la phtaléine. Si l'on a affaire à un silicate, la liq. alcaline contient du silicate de soude avec le borate, et en saturant par HCl ou SO^4H^2, puis évaporant à sec pour éliminer CO^2 on a un pr. de SiO^2 qui, s'il est volumineux, gênerait le titrage en absorbant la phtaléine : le mieux est alors après avoir évaporé à sec, de reprendre par l'eau et de filtrer la silice, puis de réduire le volume autant que possible par une nouvelle opération à une douce chaleur.

Enfin si la matière contient des corps pouvant entraver le dosage volumétrique, on devra recourir à l'une des méthodes pondérales suivantes (nécessairement à la méthode au fluoborate s'il s'agit d'un fluoborate).

a. **Dosage par le fluoborate de potassium** (méthode de Stromeyer). — La liq. ne doit contenir comme base que des alcalis et de préférence de la potasse et ne pas contenir de silice : la méthode se prête donc bien par conséquent au dosage de l'a. borique après attaque par CO^3K^2 et séparation de la silice par la méthode de Berzélius. Le principe est le suivant : si dans un borate alcalin avec potasse en excès, on verse un excès d'a. fluorhydrique, on obtient un pr. gélatineux blanc de fluoborate, sol. à chaud, un peu sol. à froid, insol. dans l'alcool concentré et qui desséché à 100° représente BF^3,KF :

100 p. BF^3,KF correspondent à 27,76 p. de B^2O^3.

Pour obtenir ce pr. pur. on opère ainsi : dans la sol. de borate alcalin, on verse de la potasse pure en sol., de façon que pour 1 éq. de B^2O^3, il y ait au moins 1 éq. de KOH ; cette addition est inutile si la sol. provient d'une attaque par CO^3K^2 en excès. Cette sol. étant placée en capsule de platine, on ajoute un excès d'HF pur, bien exempt de SiO^2, et évapore à sec au B. M. Il faut qu'il y ait assez d'HF pour que, dans l'évaporation, il se dégage des vapeurs d'HF rougissant le tournesol.

Le résidu contient BF^3,KF avec KF,HF en excès. On traite le résidu à froid par une sol. aq. à 20 p. 100 d'acétate de K, dans laquelle le fluoborate est insol. tandis que KF,HF y est sol. : on laisse digérer quelques heures en agitant de temps en temps, verse sur filtre taré, lave à l'acétate de K pour enlever KF, HF tant que le filtrat précipite par $CaCl^2$, puis on achève de laver avec de l'alcool à 84° centésimaux, sèche à 100° et pèse.

Il ne faut pas une qté prédominante de soude parce que NaF ne se redissout que diff^t. ; si on n'avait pu l'éviter, il faudrait faire bouillir le résidu sec avec de l'acétate de K, puis laisser reposer 12 h. et filtrer.

Si le fluoborate contenait du fluosilicate [dans le cas où on n'aurait pas bien séparé la silice au préalable par la méthode de Berzélius (69 *b*)] on reconnaîtrait la présence du fluosilicate à ce que le pr. humide rougit un papier de tournesol bleu : le fluosilicate est en effet acide, tandis que le fluoborate est neutre. Dans ce cas, après pesée, on reprendrait le pr. par la méthode de Berzélius pour y doser le fluor sans s'inquiéter de l'a. borique qui passe dans les eaux de lavage. Toutefois, comme le CaF^2 obtenu peut retenir un peu de borate de chaux, on doit après l'avoir débarrassé de CO^3Ca par l'a. acétique, le faire bouillir avec du nitrate d'amm. qui dissout le borate de chaux entraîné. D'après le poids de fluor obtenu et connaissant d'autre part le poids global du fluosilicate et du fluoborate, on

peut calculer le poids de $SiF^4, 2KF$ qui existait dans le pr. initial, et on l'en retranche pour obtenir finalement le poids de BF^3, KF pur.

b. **Dosage par l'éther méthylborique** (méthode de Rosenbladt perfectionnée). — Le principe de cette méthode consiste à chauffer jusqu'à sec la substance contenant l'a. borique avec de l'alcool méthylique et de l'a. azotique : l'a. borique se dégage entièrement à l'état d'éther méthylborique avec un peu d'éther azotique, qu'on condense et retient par de l'eau ammoniacale. On ajoute ensuite le liq. à un poids connu de chaux vive, éteinte au préalable pour éviter toute perte par échauffement, évapore doucement à sec puis calcine au R. V. : B^2O^3 est fixé par CaO et l'augmentation de poids de celle-ci représente B^2O^3.

Cette méthode exige un app. assez compliqué : la fig. 88 représente le type adopté par Moissan (*C. R.*, **116**, 1087 ; 1893). La substance ne contenant pas plus de 0gr,1

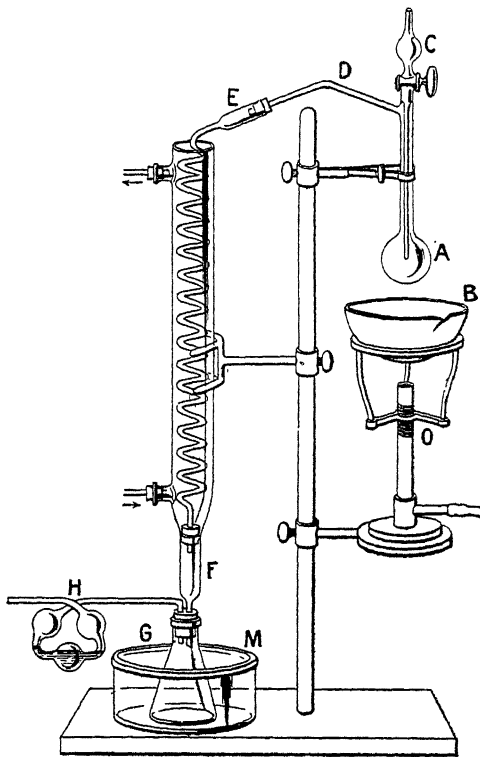



Fig. 88.

de B^2O^3 est placée dans le ballon A, dissoute dans le moins possible de liq. ; on acidule légèrement par NO^3H et évapore au B. M., le bouchon rodé à entonnoir C étant retiré. Le B. M. est constitué par une sol. concentrée de $CaCl^2$ contenue dans la capsule B de façon à pouvoir chauffer à plus de 100°.

La matière étant desséchée et refroidie, on met en place le bouchon C et on ajoute goutte à goutte 10 cmc. d'alcool méthylique. On réchauffe au B. M. jusqu'à sec, en recevant le distillat dans un réfrigérant à courant d'eau EF, débouchant dans une fiole G bien refroidie et munie d'un tube à boules H avec sol. d'amm. au 1/5, pour arrêter les dernières traces d'éther méthylborique.

Après la 1re distillation à sec, on laisse refroidir, verse 5 cmc. d'alcool méthylique dans le ballon A et redistille à sec, etc., et l'on répète une dizaine de fois cette opération en ayant soin d'ajouter entre temps sur le résidu sec 1 cmc. d'eau et 1 cmc. d'NO^3H pour être sûr de chasser tout B^2O^3. On s'assure qu'il n'y a plus de B^2O^3 dans la matière du ballon A en faisant brûler une goutte de l'alcool s'égouttant du serpentin et vérifiant que la flamme n'est pas colorée en vert.

On réunit le liq. de la fiole G et du tube H et verse le tout dans une capsule de platine tarée avec de la chaux vive fraîchement calcinée, puis éteinte après pesée : on laisse digérer 1/4 d'h., s'assure que la liq. est bien alcaline, dessèche au B. M. puis calcine progressivement jusqu'au R. V. : l'augmentation de poids représente B^2O^3.

Agulhon (thèse de doctorat ; Paris, 1910) a simplifié un peu l'opération en vaporisant l'éther méthylborique par deux distillations seulement en présence d'a. sulfurique ; on chauffe le ballon sur bain de sable jusqu'à apparition de légères fumées blanches.

La méthode à l'éther méthylborique ne se prête pas commodément au dosage direct de B^2O^3 dans les minéraux ou les borosilicates non attaquables par les acides ; elle est inapplicable aux fluoborates qui dégagent HF en même temps que l'éther méthylborique.

124. Séparation et dosage de l'a. borique dans les minéraux et les émaux.

Quelques exemples permettront de voir comment les méthodes précédentes peuvent être employées à la séparation et au dosage de B^2O^3 dans les minéraux et les émaux.

a. **Boracite de Stassfurt.** — C'est un chloroborate de Mg contenant du (K, Na) Cl et Fe^2O^3, peu sol. dans l'eau, sol. dans les acides.

B^2O^3 se détermine par fusion avec CO^3K^2, reprise par l'eau bouillante qui laisse insol. MgO et Fe^2O^3. et dosage de B^2O^3 dans la sol. par la méthode de Stromeyer ou de Copaux.

Le chlore se dose sur une autre prise d'essai, traitée de même par fusion au CO^3Na^2 et reprise par l'eau ; la liq. filtrée est rendue azotique et Cl précipité par NO^3Ag.

Les alcalis se dosent dans une sol. HCl du minerai par les méthodes qui seront étudiées aux métaux alcalins.

b. **Boronatrocalcite** $(B^4O^7)^3Ca^2Na^2$; **pandermite** $(B^2O^3)^{34}CaO$. — Ces minerais contiennent comme impuretés des chlorure et sulfate de K et de l'eau ; ils sont facᵗ sol. dans les acides.

L'eau se dose en additionnant un poids connu de minerai d'un excès de borate *neutre* de soude pesé (il doit y avoir au moins autant de B^2O^3 dans le borate neutre que dans la matière à analyser) ; on ajoute un peu d'eau, fait digérer quelque temps, évapore à sec et chauffe au rouge : la perte de poids représente l'eau du minerai. Le borate neutre de soude se prépare en fondant au rouge un mélange de 1 mol. de borax et 1 mol. de CO^3Na^2.

Pour doser les métaux, on se débarrasse tout d'abord de B^2O^3 par HF et SO^4H^2 (123) et dose la chaux et les alcalis dans le résidu de sulfates (170 *b*).

Le chlore se dose sur une prise spéciale dissoute par NO^3H et précipitant la liq. par NO^3Ag sans s'inquiéter de B^2O^3.

L'a. sulfurique se dose par $BaCl^2$ sur une sol. d'une autre prise dans HCl ; B^2O^3 ne gêne pas.

L'a. borique se dose dans une sol. HCl du minerai : on y précipite d'abord CaO par un excès de CO^3K^2 (à chaud pour éliminer CO^2), filtre, lave le pr. d'abord avec une sol. étendue de CO^3K^2 pour dissoudre le peu de borate de Ca entraîné, puis avec de l'eau pure, et dans la sol. on dose B^2O^3 par le fluoborate ou la méthode volumétrique.

c. **Silicoborates.** — Il en existe de nombreuses variétés naturelles : la *tourmaline*, silicoborate fluorifère de Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Na, K, Li ; la *datholite* $2SiO^2$, B^2O^3, $2CaO$, H^2O, etc., et l'on fabrique des émaux, des verres d'optique, des verres de lampes, etc., contenant de l'a. borique.

On ne peut pas doser l'a. borique d'un silicoborate dans la liq. provenant du dosage de la silice insolubilisée, parce que dans les évaporations à sec, on perd beaucoup de B^2O^3 par volatilisation. On est donc toujours obligé de précipiter SiO^2 par CO^3Am^2 à chaud pour obtenir une liq. contenant l'a. borique sans silice, comme dans la méthode de dosage du fluor de Berzélius (69 *b*) dans les fluosilicates.

On fond le minerai (ou le produit artificiel) en creuset de platine avec 4 p. de CO^3K^2, et reprend par l'eau bouillante (si la liq. verdit par suite de la présence de Mn, ajouter quelques gouttes d'alcool et faire bouillir). On neutralise par HCl, ajoute CO^3Am^2 en excès, chauffe longtemps pour précipiter SiO^2 et Al^2O^3 en rajoutant de temps en temps CO^3Am^2. On filtre et l'on fait dans la liq., qui ne contient plus que B^2O^3 (éventuellement HF) avec les chlorures de K, Na, et un peu de CO^3Am^2, le dosage de B^2O^3 par la méthode au fluoborate (123 *a*). La méthode volumétrique ne peut être employée à cause de la présence de sels amm.

Le fluor s'il y en a (tourmaline), se dose dans une opération spéciale par la méthode de Berzélius : B^2O^3 ne gêne pas, mais il faut purifier CaF^2 du borate entraîné comme il a été dit plus haut (123 *a*).

L'eau des borosilicates se dose en calcinant le minéral finement porphyrisé avec un poids connu de PbO (44 *b*) ou de borate neutre de soude (124 *b*).

La silice se dose par les méthodes ordinaires sans se préoccuper de B^2O^3, qui est éliminé dans les lavages.

Les bases se dosent de préférence après expulsion de Si et B par HF et SO^4H^2 ; on peut aussi se servir pour les doser des résidus insol. de l'attaque au CO^3K^2.

SILICIUM

Si = 28,3.

Etat naturel. — Le silicium ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature ; mais il est très répandu à l'état de silice SiO^2 qui est un des constituants fondamentaux des granits, syénites, etc. et à l'état de silicates d'un grand nombre d'oxydes dans les feldspaths, les argiles, etc.

Il se trouve à l'état de siliciure dans les métaux préparés à très haute temp. par action du charbon sur les oxydes mélangés de silice ou de silicates (silicium des fontes).

125. Propriétés analytiques des composés du silicium.

Le silicium est tétravalent (SiH^4, SiO^2, etc.) et présente par lui-même et par ses composés des analogies d'une part avec le carbone, d'autre part avec le titane, l'étain et les métaux à fonction acide.

Il a des affinités très faibles aux basses temp.; mais à très haute temp. et surtout au four électrique, il se combine énergiquement aux métaux ainsi qu'au carbone (*carborundum* = SiC) et au bore pour produire les composés les plus stables que l'on connaisse, en général très durs.

Parmi les nombreux composés qu'il forme, les seuls dont il y ait à s'occuper en analyse minérale (en dehors de SiF et $SiF^4 2HF$ déjà examinés au fluor) sont les siliciures métalliques, l'anhydride silicique SiO^2 et ses hydrates, et les silicates naturels ou artificiels.

Nous ne nous occuperons pas pour le moment des *siliciures*, le dosage du silicium dans ces composés n'ayant d'intérêt que comme cas particulier de l'analyse des métaux qui en contiennent, et c'est à propos de ces métaux que le dosage sera étudié (notamment pour les fontes et aciers) : d'une façon générale, l'attaque par les acides oxydants des métaux (Fe, Zn, Mn, etc.) contenant des traces de siliciures, donne une petite qté de siliciure d'hydrogène SiH^4 mélangé à l'hydrogène dégagé ; les réactifs très oxydants (HCl bromé, p. e.) transforment ce SiH^4 en SiO^2.

SILICE

126. Différentes variétés de silice.

Il existe plusieurs variétés naturelles de silice anhydre ou hydratée, et on en produit artificiellement d'autres variétés.

*a. **Silices naturelles.*** — Il en existe de cristallisées ou d'amorphes.

1° Silices cristallisées. — La plus importante et la plus répandue des variétés cristallisées est le *quartz* ou *cristal de roche*, qui est de la silice anhydre, cristallisée en prismes hexagonaux terminés par des pyramides à six faces : c'est sous cette forme que la silice existe dans le granit et les roches similaires, ainsi que dans la gangue d'un grand nombre de filons. Sa densité est de 2,64 à 2,66 ; elle diminue par la calcination au R. V. et devient égale à 2,2. Le quartz est quelquefois coloré par des oxydes métalliques (améthyste, agate, cornaline, onyx).

Les *grès* et les *sables* sont des variétés beaucoup moins pures de silice anhydre cristallisée : ils sont formés de débris de quartz renfermant généralement Al^2O^3 et Fe^2O^3. Certains sables comme ceux de Fontainebleau, ne renferment que très peu d'impuretés.

La *tridimyte*, beaucoup moins répandue que le quartz, est une variété dimorphique

anhydre, cristallisée en tables hexagonales appartenant au système orthorhombique ; sa densité varie de 2,2 à 2,3.

2° *Silices amorphes.* — La plus répandue des silices amorphes est le *silex*, variété compacte de quartz coloré en jaune brun ou noir par des matières organiques, formant des amas au milieu du calcaire. Il contient 1 à 2 p. 100 d'eau et environ 1 p. 100 de Fe^2O^3 et Al^2O^3. A cette variété se rattachent les *pierres meulières*, en masses caverneuses rougeâtres qu'on trouve dans les terrains tertiaires. Les silex ont à peu près la même densité que le quartz.

Le quartz *opale* est une variété de silice amorphe plus hydratée que le silex, et contenant de 3 à 10 p. 100 d'eau ; sa densité varie de 1,9 à 2,3.

Il existe enfin des variétés de silice amorphe pulvérulente ou concrétionnée : *geysérite, tripoli*, etc. qui sont hydratées et semblables aux silices obtenues par précipitation chimique ; sol. dans les eaux chargées de CO^2, elles se rencontrent dans les eaux naturelles.

b. **Silices artificielles.** — La décomposition par l'eau du fluorure de silicium, ou la précipitation par les acides des silicates sol. donnent un pr. de silice gélatineuse qui, après dessiccation dans le vide, à la temp. ordinaire, a une composition voisine de $3SiO^2, 2H^2O$, et qui, chauffée à 120°, perd la moitié environ de son eau. Ces pr. n'ont d'ailleurs pas le caractère d'hydrates définis et doivent être considérés comme des hydrogels, formés de silice cristallisée, de dimension ultramicroscopique, ayant absorbé plus ou moins d'eau (5).

127. Propriétés analytiques de la silice.

Toutes les variétés de silice sont fixes dans les fours métallurgiques, fusibles au chalumeau oxhydrique en un verre transparent de $d = 2,2$, volatilisables au four électrique.

a. **Action de l'eau et des acides.** — Toutes les variétés anhydres cristallisées ou amorphes, ainsi que la silice hydratée qui a été maintenue longtemps à une temp. $>$ 100°, sont insol. dans l'eau pure et les acides étendus, sauf HF. Le quartz même porphyrisé est inattaquable par les acides les plus forts (HF excepté) même concentrés et bouillants.

La silice gélatineuse, obtenue à froid, est sol. dans l'eau et les acides étendus, même les plus faibles, qui peuvent en dissoudre jusqu'à 12 p. 100 : une sol. étendue d'un silicate alcalin versée dans un excès d'HCl étendu peut ne donner aucun pr., et la silice mise en liberté forme une sol. colloïdale traversant lentement les filtres, et pouvant rester non coagulée presque indéfiniment. Si l'on évapore cette sol , à un certain moment elle se prend en gelée, ou bien il se sépare des grumeaux de silice gélatineuse, mais il reste encore une forte proportion de silice en pseudo-solution qui ne précipite pas complètement par ébullition même très prolongée. Cette gelée ou ces grumeaux sont encore susceptibles de former avec l'eau ou les acides étendus une sol. colloïdale.

Pour que toute la silice devienne insol. dans les acides étendus, il

faut évaporer à sec et maintenir un certain temps le résidu sec à une temp. $\geq$ *100°* (24 h. à 100°, quelques h. à 110°, quelques min. à 120°, etc.). La silice n'est pas complètement déshydratée pour cela, mais elle a perdu en grande partie sa consistance gélatineuse, est devenue pulvérulente et blanche, et le lavage sur filtre s'effectue rapidement.

Avec l'a. sulfurique dont le point d'ébullition est très élevé, on peut précipiter complètement la silice gélatineuse en allant seulement jusqu'à fumées blanches.

Les pr. de sels insol. se formant dans une sol. colloïdale de silice, en entraînent ordinairement une certaine qté; cependant AgCl et SO^4Ba en entraînent très peu (Rivot). Sauf nécessité absolue, on doit donc toujours, avant d'en séparer d'autres corps par précipitation, insolubiliser la silice par évaporation à sec et maintenir pendant quelques h. à une temp. $>$ 100°.

b. **Action des bases**. — Les alcalis caustiques (potasse et soude) en solution aq. sont sans action appréciable sur le quartz cristallisé en gros grains ; concentrés et bouillants, ils dissolvent lentement le quartz porphyrisé.

Toutes les autres variétés de silice amorphes, qu'elles aient été ou non calcinées au rouge, sont sol. dans les solutions aq. d'alcalis caustiques.

Les solutions de CO^3Na^2 ou CO^3K^2 sont sans action sur le quartz même porphyrisé, mais dissolvent toutes les variétés de silice amorphe (très lentement pour le silex).

L'action des hydrates alcalino-terreux est à peu près la même que celle des alcalis caustiques.

L'ammoniaque dissout assez fac[t] la silice gélatineuse, mais, par ébullition prolongée, la silice précipite. Le carbonate d'amm. précipite également la silice par ébullition prolongée.

A leur temp. de fusion ignée, les alcalis caustiques et les carbonates alcalins dissolvent rapidement toutes les variétés de silice cristallisées ou amorphes. L'attaque de la silice par les carbonates alcalins au rouge se fait avec un bouillonnement dû au dégagement de CO^2.

Avec la baryte ou la chaux mélangée avec de la silice porphyrisée, la combinaison est également complète au R. V. même sans qu'il y ait fusion, à condition que le chauffage soit suffisamment prolongé et la qté d'oxyde alcalino-terreux suffisante. L'action est plus rapide encore avec des oxydes basiques formant des silicates fusibles tels que FeO, PbO, Bi^2O^3, etc.

c. **Action des sels.** — Les seuls sels en sol., autres que les carbonates alcalins, susceptibles d'attaquer la silice sont les fluorures alcalins. Mais la silice *gélatineuse*, mélangée intimement à des sels à sec et chauffée au-dessus de 100°, les décompose partiellement en chassant les acides les plus forts tels que HCl et NO^3H. La décomposition est d'autant plus avancée que la temp. dépasse davantage 100°. C'est ainsi que si l'on chauffe un mélange de silice et de sels alcalins (pour insolubiliser la silice) un peu trop au-dessus de 100°, il se reforme des silicates alcalins, et quand on reprend par l'eau acidulée, une partie de la silice se redissout à cause de cette reformation de silicates : c'est là une des grosses difficultés du dosage exact de la silice. Les azotates sont décomposés plus fac[t] que les chlorures, et les sels alcalins le sont plus rapidement que la plupart des autres sels métalliques : cette reformation de silicates est d'autant plus rapide qu'il y a une masse proportionnellement plus grande de sels alcalins.

On voit donc qu'il est nécessaire, pour insolubiliser la silice par dessiccation, d'opérer dans un intervalle de temp. aussi réduit que possible au-dessus de 100° : lorsqu'il y a une forte proportion de sels alcalins, ce qui est le cas le plus fréquent, il ne faut pas dépasser 105°.

A temp. élevée, la silice se comporte comme un acide énergique vis-à-vis de la plupart des sels, et agit d'autant plus qu'elle peut former avec leur oxydes des silicates plus fusibles. Au R. V. il n'y a que les phosphates, et à un degré moindre, les arséniates qui ne soient pas décomposés par la silice.

Le bisulfate d'amm. est sans action sur toutes les variétés de silice, quelle que soit la temp., parce que le silicate d'amm. est décomposé par la chaleur. Au contraire, les bisulfates de potasse ou de soude dissolvent la silice au rouge en donnant des silicates alcalins.

d. **Pouvoir absorbant de la silice.** — La silice gélatineuse est douée d'un pouvoir absorbant considérable que ne détruit pas complètement son insolubilisation par la chaleur. Il est donc impossible de la purifier complètement par lavage, même prolongé, à l'eau bouillante, et quand on l'a insolubilisée en présence de sels à oxyde insol., on obtient un léger trouble en la redissolvant dans une sol. chaude de CO^3Na^2. Elle retient aussi énergiquement les sels alcalins. Nous verrons comment on peut tenir compte de ces particularités dans le dosage précis de silice.

Emploi comme réactif. — Quand on a besoin de silice pure comme réactif, on l'obtient en recevant du fluorure de silicium dans de l'eau contenue dans une

capsule de platine : on lave la silice gélatineuse puis la dessèche et calcine au rouge.

128. Silicates métalliques.

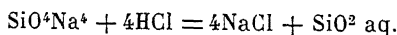
Etat naturel. — Il en existe dans la nature un très grand nombre dont quelques-uns sont très répandus; les plus importants sont : les *argiles* ou silicates d'alumine hydratés dont le type le plus pur est le *kaolin* $2SiO^2, Al^2O^3, 2H^2O$; les *marnes*, mélanges de calcaire et d'argile ; la *calamine*, hydrosilicate de zinc ; la *garniérite* hydrosilicate de nickel et magnésie. Viennent ensuite des éléments de roches : les *feldspaths* (*orthose* $6SiO^2, Al^2O^3\left(\frac{K^2Na^2}{2}\right)O$ et *albite* $6SiO^2, Al^2O^3, Na^2O$) ; les micas ; les pyroxènes, les grenats, les zéolithes, etc. : puis des minéraux plus rares : topaze, tourmaline, sphène, etc.

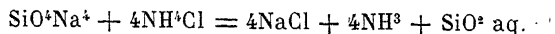
Produits d'art. — Les *verres* et les produits céramiques sont des silicates polybasiques ; les *émaux*, des silicoborates ou fluosilicates polybasiques ; les *ciments*, des silico-aluminates de chaux ; les *scories* et les *laitiers* de forge, des silicates polybasiques de fer, chaux, etc.

Les silicates sont avec les sulfures les substances minérales qu'on a le plus fréquemment à analyser, et l'on rencontre les compositions les plus variables.

a. **Propriétés analytiques des silicates.** — Les silicates sont tous fusibles à des temp. plus ou moins élevées en passant par l'état pâteux (verres). Les silicates alcalins sont les plus fusibles, les alcalino-terreux et terreux le sont le moins. Ils sont d'autant plus fusibles qu'ils contiennent plus d'oxydes et que, pour un même poids de silice, le nombre des bases est plus grand.

Les silicates alcalins sont seuls sol. dans l'eau, et leurs solutions, fortement hydrolysées, ont une réaction alcaline très marquée, la silice fonctionnant comme acide très faible (la dissol. de SiO^2 gélatineuse dans des qtés croissantes de soude ne dégage en effet que 5,4 cal.). Par suite les silicates alcalins sont décomposés par les acides, même faibles, avec mise en liberté de silice gélatineuse qui reste en sol. colloïdale si la liq. est étendue :

$$SiO^4Na^4 + 4HCl = 4NaCl + SiO^2 \text{ aq.}$$

AmCl produit un pr. de silice gélatineuse dans les sol. de silicates alcalins, les silicates amm. étant peu stables :

$$SiO^4Na^4 + 4NH^4Cl = 4NaCl + 4NH^3 + SiO^2 \text{ aq.}$$

La silice ainsi précipitée est en flocons grenus blancs, et la chaleur favorise la précipitation. Le CO^3Am^2 agit de même et plus complètement encore : cette propriété est utilisée pour l'élimination de la silice dans le dosage du fluor contenu dans les silicates (69 *b*).

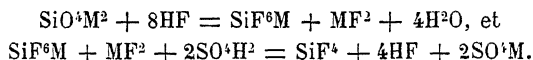
Les silicates insol. dans l'eau sont, les uns attaquables, les autres diff^t attaquables ou inattaquables par les a. azotique ou chlorhydrique.

Ils sont d'autant plus attaquables que pour un même poids de silice ils contiennent un poids plus considérable d'oxydes combinés à cette silice, et l'on se sert de cette propriété pour rendre attaquables aux acides, avec mise en liberté de silice gélatineuse, les silicates inattaquables, en les fondant au rouge avec une proportion suffisante d'oxydes alcalins, ou alcalino-terreux (ou de leurs carbonates), ou encore d'oxydes de plomb ou de bismuth. On peut même rendre la silice complètement sol. dans l'eau par fusion avec 4 p. de CO^3Na^2 ou d'un mélange équimoléculaire de CO^3Na^2 et de CO^3K^2 plus fusible : la silice passe alors entièrement à l'état de silicates alcalins sol. dans l'eau.

Certains silicates, diff[t] attaquables par HCl, comme les argiles, sont complètement décomposés avec séparation totale de la silice si on les chauffe avec un mélange de 3 p. d'eau et 8 p. de SO^4H^2.

Beaucoup de silicates, inattaquables par les acides forts quand ils sont en gros grains, deviennent attaquables s'ils sont en poudre impalpable, surtout si l'on fait agir l'acide (HCl ou SO^4H^2) vers 200°, en tubes de verres à parois épaisses, scellés à la lampe.

L'a. fluorhydrique attaque tous les silicates en les transformant en fluorures : le silicium passe à l'état de SiF^4 qui reste combiné avec une partie des fluorures métalliques formés. Le produit traité par l'a. sulfurique et chauffé, donne un résidu de sulfate et tout le silicium se dégage alors à l'état de SiF^4. Les réactions sont les suivantes :

$$SiO^4M^2 + 8HF = SiF^6M + MF^2 + 4H^2O, \text{ et}$$
$$SiF^6M + MF^2 + 2SO^4H^2 = SiF^4 + 4HF + 2SO^4M.$$

On peut remplacer HF et SO^4H^2 pour 1 p. de silicate par AmF (3 p.) et SO^4H^2, ou par CaF^2 (5 p.) et SO^4H^2, qu'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs.

Les silicates sont d'ailleurs attaqués par AmF seul, au R. S.

Pour reconnaître la présence des silicates ou de la silice, on peut employer les réactions suivantes :

1° Dégagement de SiF^4 par le mélange de fluorine et d'SO^4H^2 concentré ; on recueille SiF^4 dans l'eau, comme pour la recherche du fluor (66), et l'on obtient des flocons de silice gélatineuse ;

2° On fond 1 p. de matière avec 4 p. de CO^3Na^2, reprend par HCl, évapore à sec, puis reprend par HCl étendu ; on a ainsi un résidu insol. de silice qui, arrosé d'HF en capsule de platine, se dissout avec dégagement de chaleur et disparaît complètement en évaporant à sec.

3° Les silicates chauffés au chalumeau sur une perle de sel de phos-

phore sont décomposés : les oxydes forment un verre transparent avec le phosphate alcalin tandis que la silice, insol. dans le sel de phosphore, y forme un squelette blanc conservant plus ou moins la forme du fragment de silicate soumis à l'essai.

DOSAGE DE LA SILICE

Quel que soit le mode de combinaison du silicium ou de la silice, c'est toujours à l'état de silice anhydre SiO^2 rendue insol. dans les acides, puis calcinée au R. V., que s'effectue le dosage :

100 p. de silice correspondent à 46,93 p. de silicium.

129. Méthodes d'attaque des silicates.

Il est nécessaire d'avoir à sa disposition un assez grand nombre de méthodes distinctes d'attaque des silicates, à cause des nombreuses variétés que l'on peut avoir à analyser ; certaines méthodes excellentes dans des cas déterminés, doivent être exclues dans d'autres parce qu'elles sont incompatibles avec les autres dosages que l'on a à faire.

a. **Classification et choix des méthodes d'attaque.** — On peut les classer en *méthodes générales* et *méthodes spéciales*.

Dans les méthodes générales, il y a lieu de distinguer les cas suivants :

1° Le silicate est fac^t attaquable et d'une façon complète par les a. azotique ou HCl ; on doit alors se servir exclusivement de ces acides pour l'attaque, ce qui a l'avantage de n'introduire aucun oxyde étranger et de n'apporter aucune gêne dans le dosage des métaux ;

2° Le silicate est inattaquable par les acides. On fait alors l'attaque aux carbonates alcalins, ce qui permet le dosage de la silice, mais exclut la possibilité de doser sur la même prise d'essai les alcalis des silicates s'ils en contiennent. On doit alors doser les alcalis sur une autre portion de matière que l'on attaque soit par HF ou AmF (méthode de Berzélius), soit par CO^3Ca + AmCl en grand excès (méthode de Lawrence Smith), ce qui permet un très bon dosage des alcalis, mais introduit des qtés considérables de chaux empêchant le dosage de la silice et des métaux lourds dans le résidu.

Les méthodes spéciales trouvent leur emploi dans les cas suivants :

1° Si le silicate est inattaquable par les acides et que l'on ait trop peu de matières pour faire deux prises d'essais, on rend le silicate attaquable par fusion avec des oxydes faciles à éliminer ultérieurement, tels que :

CaO en petite qté (méthode de Sainte-Claire-Deville), PbO (méthode de Leclère), ou Bi^2O^3 (méthode de Hempel).

2° Enfin dans certains cas spéciaux, notamment pour les minerais contenant à la fois SiO^2 et TiO^2, on peut employer avec avantage l'attaque aux bisulfates alcalins au rouge, qui désagrègent le minerai et permettent ensuite une séparation facile de SiO^2 et TiO^2.

Nous étudierons successivement les procédés généraux, puis les procédés spéciaux.

b. **Méthodes générales.** — ***1° Attaque des silicates par NO^3H ou HCl.*** —Les silicates sol. dans l'eau et beaucoup de silicates insol. (zéolithes, leucites, olivine, beaucoup de scories et même quelques verres très plombeux finement pulvérisés) sont complètement décomposés par NO^3H ou HCl. Un certain nombre de minéraux non directement décomposables le deviennent après une calcination prolongée au rouge.

En raison de ce que nous avons dit (127 *c*) au sujet de l'action de la silice sur les sels métalliques, on doit se servir de préférence de l'a. chlorhydrique pour l'attaque du silicate; ce n'est que s'il contient beaucoup de chaux ou du plomb qu'on doit préférer l'a. azotique, à cause de la difficulté de dessécher $CaCl^2$ et en raison de l'insolubilité de $PbCl^2$. L'opération est d'ailleurs conduite de la même façon avec l'un ou l'autre acide.

Le minerai (1 à 2 gr.) réduit en poudre aussi fine que possible (porphyrisé au besoin et passé au tamis de soie) est délayé en bouillie avec un peu d'eau dans une capsule de porcelaine; on ajoute de l'HCl assez concentré, laisse digérer à une temp. de 60° à 80°, en remuant avec une baguette de verre jusqu'à attaque complète : on est averti que l'attaque est terminée lorsque aucune particule ne grince plus sous la baquette de verre en frottant contre les parois de la capsule.

Si l'attaque se fait mal, il faut alors employer HCl concentré sans addition d'eau au début, mais cela a l'inconvénient que la silice, mise plus vite en liberté, enrobe les grains de minerai et que ceux-ci peuvent échapper à l'attaque si l'on n'écrase pas soigneusement les grains à différentes reprises.

L'attaque finie, on évapore sur bain de sable ou mieux au B. M. en divisant et écrasant les grumeaux de silice avec la baguette de verre au fur et à mesure de leur formation.

On dessèche complètement, en recouvrant d'un entonnoir renversé dès qu'il y a des projections à craindre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides, et l'on maintient ensuite : entre 100° et 105° pendant 24 heures s'il y a beaucoup d'alcalis, — de 105° à 120° pendant 5 à 6 h. s'il y a seulement des oxydes alcalino-terreux, — de 120° à 130° pendant 1/2 à 1 h. s'il n'y a ni métaux alcalins, ni métaux alcalino-terreux. S'il y a du fer ou de l'alumine et que l'on doive reprendre par l'a. azotique seul, il ne faut pas dépasser 100° (le mieux est 98°), sous peine de ne pouvoir redissoudre Fe^2O^3 et Al^2O^3 d'une façon complète.

Dans ces conditions la silice séparée est devenue insol. dans les acides dilués même bouillants, et a aussi peu que possible réagi sur les oxydes métalliques.

La masse refroidie est humectée à nouveau avec HCl, évaporée à sec, maintenue encore 1/2 h. au B. M. puis refroidie : cette seconde évaporation à sec, souvent omise à tort, est très importante pour insolubiliser la fraction de silice qui s'est for-

cément recombinée aux bases pendant le premier chauffage au-dessus de 100°. On ajoute alors 20 cmc. environ d'HCl au 1/2. puis peu à peu une assez grande qté d'eau chaude, on chauffe quelques min. pour bien dissoudre les sels, jette sur filtre et lave avec soin, d'abord avec de l'eau bouillante légèrement HCl, puis avec de l'eau chaude pure. Les métaux, les a. sulfurique, phosphorique, etc. se dosent ensuite dans le filtrat. On reconnaît que l'opération est réussie à la rapidité avec laquelle s'écoule le filtrat; s'il s'écoule très lentement, c'est qu'il est resté de la silice en sol. colloïdale, et il faut recommencer l'insolubilisation sur le filtrat évaporé à sec : on doit toujours opérer ainsi pour des analyses de haute précision, car l'insolubilisation totale de la silice réussit diff^t du premier coup (W. F. Hillebrand, *Am. chem. Soc.*, **24**, 362; 1902).

Quand l'attaque a été faite à l'a. azotique, les projections pendant la dessiccation sont plus à redouter qu'avec HCl.

Calcination et pesée de la silice. — La silice gélatineuse desséchée doit être calcinee avec beaucoup de précautions parce que, une fois calcinée, elle est extrêmement légère, et fac^t entraînable par les gaz, notamment pendant la combustion des filtres. Le mieux est d'opérer eomme il suit : dessécher à l'étuve le filtre jusqu'à le roussir (mais sans l'enflammer), placer le filtre avec son contenu, dans une capsule de platine avec couvercle, et chauffer au rouge sombre, à l'entrée du moufle, pour carboniser le filtre sans l'enflammer, et déshydrater lentement la silice.

Quand, la capsule étant rouge, il ne se dégage plus aucun gaz sur le pourtour du couvercle, on découvre la capsule avec précaution, achève la combustion du carbone du filtre au R. S., et quand tout est bien blanc (ce dont on s'assure en retirant la capsule et remuant la silice avec une spatule), on recouvre de nouveau la capsule avec le couvercle et la recalcine au R. V. au fond du moufle, 1/4 d'h.

Comme la silice est très hygrométrique, on doit avoir soin de la laisser toujours refroidir dans un exsiccateur et de la peser dès qu'on l'en retire.

La silice retenant *toujours* des impuretés (sels alcalins, de Ca, etc.) malgré le soin apporté au lavage (127 *d*), il est nécessaire d'en tenir compte pour des analyses précises : on y arrive d'une façon simple de la manière suivante (G. C.). Après avoir pesé la silice dans la capsule en platine (ce qui a donné un poids p de silice impure), on l'humecte de quelques gouttes d'a. sulfurique dilué, évapore à sec, calcine au rouge et repèse : on a ainsi un poids p', généralement un peu différent de p, représentant la silice avec des oxydes soit libres (Fe^2O^3, Al^2O^3, etc.) soit à l'état de sulfates quand ceux-ci sont stables au rouge (sulfate de K, Na, Ca, etc.). On délaye la silice dans l'eau, ajoute HF pur et quelques gouttes d'a. sulfurique dilué, évapore doucement à sec, recalcine au rouge et repèse; soit p'' le poids obtenu. Toute la silice a été éliminée et les impuretés se retrouvent dans p'' sous le même état (oxydes et sulfates) que dans p' : le poids exact de silice est donc $p' - p''$.

Nota. — Si le minerai est un mélange de silicates d'inégales résistances aux acides, on peut faire une attaque en plusieurs étapes avec des acides de concentration croissante, en intercalant des lavages au CO^3Na^2 bouillant qui dissout chaque fois la silice mise en liberté.

2° *Attaque des silicates par fusion aux carbonates alcalins.* — Les silicates non attaquables par les acides sont de beaucoup les plus nombreux (feldspaths, argiles, roches silicatées, verres ordinaires, etc.). On y dose la silice et les oxydes autres que les alcalis, après attaque au rouge par CO^3Na^2 ou mieux par un mélange à parties à peu près égales de CO^3Na^2 et CO^3K^2 plus fusible que CO^3Na^2 seul (celui-ci fond en effet seulement à 810° tandis que le mélange équimol. CO^3KNa fond à 690°).

1 gr. environ de matière finement pulvérisée est mélangé dans un creuset de platine, avec 4 gr. de CO^3KNa (mélange intime de 57 p. de CO^3K^2 sec et 43 p. de

CO^3Na^2 sec) : on fait le mélange avec une spatule de platine qu'on essuie sur un petit tas de carbonate qu'on rajoute. Le creuset doit être assez grand pour n'être rempli qu'à moitié au plus, à cause des boursouflements ultérieurs.

On chauffe soit au moufle, soit sur un bec Berzélius, le creuset muni de son couvercle (couvercle en forme d'assiette pour qu'on puisse l'enlever aisément). On maintient d'abord quelque temps au R. S. pour faire dégager CO^2 de la matière non encore fluide, ce qui évite les pertes par entraînement du courant gazeux, puis on pousse au R. V. et maintient 1/4 d'h. à cette temp. : on découvre alors le creuset et remue avec la spatule de platine tenue au bout d'une pince.

Quand la matière est en fusion tranquille, on retire le creuset en laissant la spatule dans le bain fluide, et plonge le bas du creuset dans l'eau froide — ou bien on le pose sur une enclume — pour produire un refroidissement brusque qui favorise le détachement ultérieur du culot.

Dès que la matière est solidifiée, on plonge tout le creuset dans une grande capsule de porcelaine à moitié remplie d'eau froide. Lorsque le creuset est refroidi, on tire la matière solidifiée autour de la spatule, chauffe la capsule, et laisse digérer 1/2 heure dans l'eau bouillante. On recouvre alors le liq. avec un entonnoir renversé pour éviter les projections, puis ajoute HCl goutte à goutte qui dissout le culot avec dégagement de CO^2 du CO^3KNa non décomposé. L'attaque est réussie si l'on ne sent pas grincer de parcelles de silicates sous la baguette de verre.

[Si la spatule ne peut se détacher, on emploie l'artifice suivant : on suspend le creuset par la spatule un peu au-dessus de son support (triangle en terre de pipe ou en platine), on chauffe vivement le fond du creuset et dès que l'enveloppe du culot est fondue, le creuset tombe sur son support et le culot reste adhérent à la spatule. S'il y a peu de matière à fondre (attaque de quelques centigrammes de silicates) l'emploi de la spatule serait inefficace : on se contente alors de faire tourner le creuset en l'inclinant, pendant la solidification, de manière à étaler la matière sur une grande surface pour favoriser sa dissolution ultérieure.]

On retire le creuset et la spatule de la capsule et les lave à l'eau chaude en recueillant dans celle-ci les eaux de lavage et l'on opère comme précédemment (129 *b* 1°), pour insolubiliser la silice et la séparer par filtration. L'évaporation à sec doit être conduite avec une grande lenteur, surtout vers la fin, pour éviter les projections (plus à redouter que dans l'opération précédente à cause de la masse très grande de sels), et aussi l'entraînement de chlorures dans la vapeur d'eau : vers la fin de l'évaporation il est nécessaire de recouvrir d'un entonnoir et d'écraser les grumeaux de silice avec une baguette de verre. Pour l'insolubilisation de la silice, il importe ici de ne pas dépasser notablement 100° à cause de la grande masse de sels alcalins : le mieux est de maintenir entre 100 et 105° pendant 24 h.

On a quelquefois intérêt à remplacer les carbonates alcalins par la potasse ou la soude caustique, mais il faut alors opérer en creuset d'argent sans dépasser le R. S., et enlever le produit de l'attaque uniquement avec de l'eau bouillante : il y a parfois un peu d'argent entraîné dans la solution.

3° Attaque des silicates par HF ou AmF en vue du dosage des alcalis (méthode de Berzélius). — C'est la méthode que l'on doit préférer en vue du dosage des alcalis, si l'on doit utiliser la même prise d'essai pour le dosage des autres métaux, la méthode ci-après (4°) de L. Smith ne permettant pas de faire d'autre dosage que celui des alcalis dans la matière mise en œuvre.

Le silicate (1 gr. environ) réduit en poudre très fine — au besoin après calcination pour faciliter l'attaque par HF — est placé dans une capsule en platine avec un peu d'eau et on verse goutte à goutte de l'a. fluorhydrique (l'eau ajoutée au préalable empêche l'action d'être tumultueuse). On place la capsule sous une hotte tirant bien et chauffe doucement en remuant avec une spatule de platine tenue au bout d'une pince. Quand l'action paraît ralentie, on verse goutte à goutte de l'a. sulfurique au 1/2 en qté suffisante pour que tous les oxydes soient transformés en sulfates, puis on évapore progressivement à sec et calcine faiblement le résidu pour éliminer complètement le fluor (quelques fluorures, notamment Al^2F^6, sont assez difficiles à décomposer). Dans ces conditions la silice est entièrement volatilisée et l'on a un

résidu de sulfates : avec les argiles, le départ complet de la silice est assez difficile à obtenir et il est bon de recommencer l'opération. On laisse refroidir, humecte d'HCl concentré, laisse digérer et reprend par de l'eau chaude qui dissout tout le résidu (SO^4Ba et SO^4Pb exceptés) si l'attaque est réussie.

On peut remplacer HF par AmF qui réussit parfois mieux l'attaque des silicates. La matière porphyrisée est mélangée avec 7 à 8 p. d'AmF, on en fait une pâte avec un peu d'eau dans un grand creuset de platine avec un gros fil de platine qu'on laisse dans le creuset et on évapore à sec en chauffant progressivement jusqu'au R. S. : on doit chauffer par le bord le creuset incliné pour éviter les projections, et ne pas chauffer au R. V. pour éviter la formation de Al^2F^6. On laisse refroidir, arrose avec quelques gouttes d'a. sulfurique concentré, puis chauffe jusqu'à fumées blanches, et achève comme ci-dessus en reprenant par HCl.

La séparation des métaux dans la solution HCl des sulfates et l'élimination de l'a. sulfurique en vue du dosage des alcalis s'effectuent comme il sera indiqué aux métaux alcalins (156).

4° Méthode d'attaque de Lawrence Smith pour le dosage des alcalis. — Le principe de cette méthode est le suivant : si l'on chauffe au rouge un silicate quelconque contenant des alcalis (feldspath, argile, verres ordinaires ou plombeux, etc.) avec son propre poids d'AmCl et un très grand excès de carbonate de chaux, les alcalis sont transformés en chlorures, tous les autres métaux restant à l'état d'oxydes ou de silicates insol., et, en reprenant par l'eau, on ne dissout que les chlorures de K, Na et Li avec un peu de $CaCl^2$. Comme les chlorures alcalins sont assez volatils au rouge, il faut avoir soin de ne chauffer que le fond des creusets et de maintenir froide l'ouverture munie d'un couvercle, pour que les chlorures s'y condensent. Dans ce but, l'app. spécial qu'emploie cette méthode est constitué ainsi (fig. 89) :

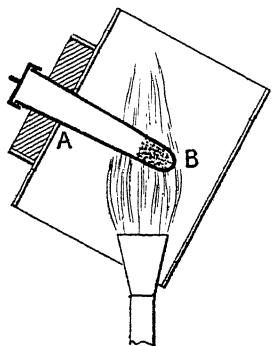



Fig. 89.

Le creuset d'attaque en platine est long et étroit et muni d'un couvercle à rebord de fort recouvrement. On tasse au fond de ce creuset le mélange formé de 1 gr. du silicate, 1 gr. d'AmCl et 8 gr. de CO^3Ca, auquel on ajoute 2 gr. de CO^3Ba s'il y a des sulfates dans le silicate, de façon à former avec SO^3 du SO^4Ba insol. Le creuset est disposé dans une boîte en tôle, le haut du creuset étant engagé dans une plaque épaisse de fer (ou de terre réfractaire) pour empêcher la propagation de la chaleur, et le creuset disposé presque horizontalement. On chauffe avec un bec Bunsen, d'abord A tout doucement, puis on se rapproche du fond B qu'on chauffe fortement, et on maintient au rouge pendant 3/4 d'h. à 1 h. la partie du creuset en contact avec le mélange. On laisse refroidir, enlève la matière qui est friable avec une aiguille à tricoter, et fait tomber la matière dans 60 à 80 cmc. d'eau distillée. On lave le creuset, et laisse digérer longtemps (6 à 8 h.). On filtre et lave plusieurs fois le résidu avec de l'eau chaude : le filtrat contient seulement les chlorures alcalins (K, Na, Li et Am), avec un peu de $CaCl^2$ et de $Ca(OH)^2$.

Dans la liq. filtrée, on ajoute 1gr,5 de CO^3Am^2 et chauffe à 70°, filtre CO^3Ca, chauffe le filtrat qu'on additionne d'un peu d'amm. et de 2 ou 3 gouttes d'oxalate d'amm. pour

précipiter les dernières traces de chaux, refiltre, évapore à sec, calcine légèrement pour expulser les sels amm. : il reste les chlorures de K, Na et Li qu'on pèse et sur lesquels on effectue les séparations qui seront indiquées aux métaux alcalins (160 *f*).

Cette méthode exacte et assez rapide est employée dans les laboratoires métallurgiques pour doser les alcalis dans les argiles réfractaires. Elle est très générale et réussit également bien avec les silicates renfermant des fluorures, borates et phosphates, ainsi qu'avec les verres plombeux.

c. **Méthodes spéciales.** — ***1° Attaque par la chaux*** (méthode de H. Sainte-Claire-Deville). — En chauffant un silicate 1 à 2 h. au R. V. avec deux fois son poids de chaux vive, on le rend attaquable par les acides, comme l'a montré Rivot, bien que la matière n'ait pas fondu et que la chaux n'ait agi qu'au contact. La méthode d'attaque de Rivot basée sur ce principe donne des résultats médiocres, d'abord parce que les pertes par volatilisation des alcalis sont très fortes et ensuite parce que la masse considérable de chaux donne un dosage peu exact de silice et gêne pour les séparations.

H. Sainte-Claire-Deville a rendu cette méthode plus précise, en attaquant le silicate en très petit creuset de platine par un poids assez faible de CO^3Ca exactement pesé, de façon à obtenir à très haute temp. un silicate fondu ne contenant pas plus de 40 à 45 p. 100 de silice et qui est alors attaquable par l'a. azotique : pour un feldspath p. e. il suffit de $0^{gr},5$ de CO^3Ca pur. Toutes les pesées se font dans le creuset lui-même : silicate qu'on y dessèche à 150°, addition de CO^3Ca pur qu'on chauffe à 300° pour le bien dessécher, silicate final après fusion 15 min. au rouge blanc dans un four à gaz avec air soufflé. On ne peut détacher qu'une partie du silicate (en malaxant le creuset qui doit avoir à cet effet des parois minces), et l'on doit rapporter au poids total de silicate formé dans le creuset les résultats de l'analyse faite sur la partie détachée. La masse est reprise par l'a. azotique étendu en capsule de platine ou de porcelaine si l'on a à redouter un dégagement de chlore, évaporée à sec, chauffée à 200° et traitée par la méthode des « azotates » de Sainte-Claire-Deville (185 *c* 2°). On retranche du poids de chaux trouvé, celui du CO^3Ca employé pour l'attaque.

L'inconvénient de cette méthode est la nécessité de chauffer à une temp. extrêmement élevée, difficile à atteindre, et qui peut faire perdre des alcalis.

En définitive, les méthodes au CO^3Ca ne sont plus guère employées actuellement, sauf dans le procédé L. Smith où grâce à l'addition d'AmCl les inconvénients précités sont évités.

2° Attaque par la baryte. — Au lieu de CO^3Ca on peut employer quelquefois avec avantage l'hydrate de baryte (10 p. pour 1 p. de silicate) en opérant en creuset d'argent et chauffant au R. S. On reprend par l'eau bouillante la masse qui s'est solidifiée et on filtre : la silice est entièrement dans le résidu insol. avec tous les oxydes autres que les alcalins et les alcalino-terreux. Dans le filtrat on se débarrasse de BaO par un courant de CO^2 qui précipite aussi CaO s'il y en a ; on ajoute quelques gouttes d'amm. puis de CO^3Am^2 et chauffe pour éliminer les dernières traces de BaO. On a ainsi les alcalis en sol. ; le résidu insol. détaché de la capsule est traité par HCl, etc. pour avoir la silice insolubilisée et une sol. HCl des oxydes.

3° Attaque par l'oxyde de bismuth (Hempel) ***ou l'oxyde de plomb*** (Leclère). — Le principe de ces méthodes consiste à attaquer les minéraux silicatés par une qté d'oxyde de bismuth ou de plomb (sous forme de sous-nitrate) suffisante pour que les silicates multiples résultants soient fac^t. attaqués

par les acides. La condition nécessaire pour leur emploi est d'opérer dans des moufles très oxydants pour éviter de percer les capsules de platine où l'on fond le silicate.

On indiquera seulement la marche de ces méthodes en renvoyant au traité de A. Carnot (t. II, p. 657 et suiv.) pour le détail des opérations.

Dans la méthode de Hempel on attaque 1 p. de silicate par 10 à 15 p. de sous-nitrate de Bi dans une capsule de platine à fond plat chauffée au moufle, reprend par HCl, insolubilise la silice par chauffage à 120° du produit de l'évaporation et reprend par HCl dilué qui laisse la silice insol. Dans le filtrat on se débarrasse de l'excès de Bi, d'abord en saturant presque par NH^3, qui donne un pr. de BiOCl, puis en traitant le filtrat par H^2S qui achève la pr. du bismuth : on a ainsi une sol. HCl contenant les alcalis.

Dans la méthode de Leclère l'attaque se fait de même par 6 p. de nitrate basique de plomb, et le silicate plombeux est décomposé par l'a. formique à 20° Baumé ; on étend d'eau de façon qu'il y ait 5 p. 100 d'acide libre et chauffe 2 j. au B. M. : la silice précipite entièrement (avec TiO^2) sous une forme grenue facile à laver : Fe, Al, Mg, et les alcalis restent en sol. avec le plomb en excès. On neutralise exactement à 100° : Al^2O^3 et Fe^2O^3 précipitent avec un peu de plomb. On achève la pr. de celui-ci avec CaO par l'oxalate d'amm., et il reste une sol. de Mg et d'alcalis qu'on sépare par les procédés habituels.

4° *Attaque par l'a. sulfurique en tubes scellés* (Mitscherlich). — Cette méthode s'emploie lorsqu'on tient à connaître l'état d'oxydation dans le minerai du fer qui, dans toutes les méthodes précédentes est amené au maximum par l'action de l'air ou des réactifs.

Le minerai porphyrisé en poudre impalpable est placé en tube de verre épais avec un excès d'a. sulfurique un peu dilué (3 p. d'SO^4H^2 et 2 p. d'eau). Le tube est scellé à la lampe puis chauffé entre 240° et 270° pendant plusieurs heures, dans un tube de fer épais placé dans une étuve à air ou à huile : il y a souvent explosion et l'on doit opérer toujours en prévision de cet accident. Ainsi traités, la plupart des silicates sont entièrement attaqués ; le verre l'est aussi et l'on ne peut pas doser la silice dans ces essais. Le tube étant refroidi, on casse la pointe scellée et recueille le liq. où le fer à l'état ferreux est dosé par le permanganate titré.

Nota. — Si l'on n'a pas à sa disposition ce matériel, on peut faire des attaques à l'abri de l'air avec les dispositifs suivants :

1° Attaquer le silicate par HF + SO^4H^2 dans un creuset de platine où l'on fait arriver un courant rapide de CO^2 par le centre d'un couvercle percé d'un trou à cet effet. On reprend a la fin par de l'a. sulfurique et fait un essai volumétrique du fer à l'état ferreux.

2° A défaut de ce dispositif, on peut fondre le silicate mélangé avec du borax calciné en poudre fine dans un creuset de platine enduit intérieurement d'un vernis de borax, et recouvert d'un lit de borax en poudre bien tassé. On place le creuset de platine muni de son couvercle dans un grand creuset en terre avec craie intercalée et chauffe au rouge. La masse refroidie est reprise par de l'a. sulfurique étendu et FeO est dosé volumétriquement.

5° *Attaque par les bisulfates alcalins*. — Les bisulfates alcalins peuvent être employés pour attaquer certains minéraux oxydés (comme le rutile formé de quartz, acide titanique et Fe^2O^3) qui résistent à HCl et même à SO^4H^2 bouillant. L'alcali du bisulfate a pour effet d'empêcher la volatilisation rapide de l'a. sulfurique qui agit ainsi à bien plus haute temp. que s'il était libre. Le bisulfate d'amm. est décomposé dès le R. S. tandis que le bisulfate de K n'est transformé en sulfate neutre qu'au R. V. : on emploie donc SO^4KH avec les minerais les plus difficiles à attaquer.

L'opération se fait en mélangeant le minerai porphyrisé et passé au tamis de soie avec 5 ou 6 p. de bisulfate et un léger excès d'SO^4H^2 dans un grand creuset de platine dont on chauffe le fond progressivement sur un bec Bunsen. A défaut de bisulfate, on prend du sulfate pulvérisé en qté correspondante avec addition d'assez d'SO^4H^2 pour faire du bisulfate : on fond en creuset de platine, laisse refroidir et verse dans le creuset la matière en poudre qu'on humecte avec quelques gouttes d'SO^4H^2 et l'on opère comme avec le bisulfate.

Avec SO^4AmH on ne va qu'au R. S. sans expulser tout SO^4H^2 et on plonge le tout après refroidissement dans une grande capsule de porcelaine pleine d'eau : le quartz, qui est inattaqué (127 *c*), et la silice des silicates restent insol. et les oxydes se dissolvent à l'état de sulfates. On peut dans le résidu séparer le quartz de la silice par CO^3Na^2 en sol. : c'est là surtout l'avantage du bisulfate d'amm. dans le cas notamment d'analyses minéralogiques.

Avec SO^4KH, l'opération est conduite à temp. plus elevée ; on termine au R. V., mais alors le quartz est également attaqué et toute la silice passe à l'état de silicate de K. Il faut reprendre dans le creuset même par l'a. sulfurique au 1/2 et rechauffer jusqu'à fumées blanches pour insolubiliser la silice.

130. Séparation de la silice.

A part quelques cas particuliers qui seront examinés par la suite, la séparation de la silice d'avec les métaux s'effectue par l'opération même de l'insolubilisation de la silice, les métaux passant en sol. dans l'acide avec lequel on lave celle-ci. La séparation de la silice d'avec les acides ne présente pas non plus de difficultés pour les acides fixes ou peu volatils (sulfurique, phosphorique) qui passent avec les métaux dans le filtrat de la silice insolubilisée. Ce n'est que pour la séparation des acides volatils : HF, HCl, H^2S, qu'il est nécessaire d'employer les méthodes spéciales suivantes :

a) ***Silicates avec fluorures.*** — C'est le cas des micas fluorés, des lépidolithes, etc. On ne peut pas recourir à une attaque par les acides qui dégageraient SiF^4 ; il faut alors employer une méthode calquée sur celle de Berzélius pour le dosage du fluor dans les silicates (69 *b*).

La matière porphyrisée est fondue avec 4 p. de CO^3KNa au rouge. On reprend par l'eau : la silice passe presque en totalité avec le fluor en sol. ; une partie reste dans le résidu insoluble. On filtre avec les précautions indiquées au fluor. Le filtrat est neutralisé par NO^3H, additionne d'un excès de CO^3Am^2, et la silice est précipitée avec Al^2O^3 par ébullition prolongée. Le pr. recueilli est ajouté au résidu insol. et l'on a ainsi ensemble toute la silice (avec Al^2O^3, Fe^2O^3, CaO, etc.) qu'on sépare par HCl et insolubilise par évaporation à sec, comme d'habitude.

b) ***Silicates avec chlorures.*** — Si le silicate est attaquable à froid par NO^3H (lapis-lazuli, sodalite, haüyne, etc.), on attaque par l'a. azotique étendu et froid et dans le liq. on verse du nitrate d'argent : le pr. d'AgCl entraîne un peu de silice. On le pèse en creuset de Rose après chauffage à 200°, on réduit ensuite AgCl par H au R. S., puis reprend par NO^3H qui laisse insol. la silice qu'on pèse et déduit du poids d'AgCl obtenu. La silice principale se dose dans le filtrat d'AgCl par insolubilisation ordinaire du liq. évaporé à sec ; on y ajoute celle provenant de la purification de l'AgCl et on a ainsi la silice totale.

Si le silicate n'est pas attaquable par NO^3H, on fait une fusion avec CO^3KNa, précipite et dose la silice comme en *a*, et dose le chlore dans le filtrat où il est à l'état de chlorure alcalin.

Si l'on a assez de minerai pour faire deux essais, il vaut mieux doser Cl comme ci-dessus, et doser SiO^2 sur une autre prise d'essai attaquée par CO^3KNa.

c. ***Silicates avec sulfures.*** — Ce cas se présente dans les laitiers, le lapis-lazuli, etc. L'attaque se fait par l'E. R. ou, si le minerai est inattaquable par les acides, par fusion avec CO^3Na^2 additionné de 1/4 de nitre, puis reprise par HCl, etc. Le soufre reste à l'état de SO^4H^2 dans le filtrat de la silice insolubilisée, SO^4H^2

n'étant pas volatilisé dans les évaporations à sec à cause de la présence d'oxydes donnant des sulfates fixes.

d. ***Silicates avec sulfates, en présence de Ba.*** — Dans ce cas, il reste SO^4Ba avec la silice insolubilisée. Après pesée de celle-ci mélangée de SO^4Ba, on élimine la silice par HF et quelques gouttes d'SO^4H^2, repèse le résidu de SO^4Ba et obtient la silice par différence.

CHAPITRE IX

GROUPES DU TITANE, DU TUNGSTÈNE ET DU MOLYBDÈNE

131. Classification et propriétés analytiques générales.

Il existe un certain nombre d'éléments à fonction surtout acide, intermédiaires entre le silicium et l'arsenic ou l'antimoine, qu'on peut rattacher aux métalloïdes en raison de leurs caractères analytiques et de leurs modes de gisement : les principaux sont le titane, le tungstène et le molybdène.

On peut les diviser en trois groupes d'après la façon dont se comportent leurs solutions vis-à-vis de H^2S et Am^2S :

	ÉLÉMENT	VALENCE	POIDS atomique.
Groupe du titane.			
Éléments non précipités par H^2S en sol. acide; précipités à l'état d'hydrates par Am^2S (sulfures décomposés par l'eau)	Titane. Colombium. Tantale.	IV V V	48,1 93,5 181,5
Groupe du tungstène.			
Éléments non précipités par H^2S en sol. acide; non précipités par Am^2S; précipités à l'état de sulfures par HCl dans la sol. de sulfosels . . .	Vanadium. Tungstène.	V VI	51,0 184,0
Groupe du molybdène.			
Éléments précipitant par H^2S en liq. acide à l'état de sulfures, solubles dans les sulfures alcalins .	Germanium. Molybdène.	IV VI	72,5 96,0

Le zirconium, par les analogies de son oxyde ZrO^2 avec l'acide tita-

nique TiO^2, se rattache étroitement au groupe du titane; mais analytiquement, et aussi par ses gisements, il se rapproche surtout des terres rares (il donne comme le groupe cérique un sulfate double de potassium et zirconium insol.) et c'est à propos des terres rares qu'il sera étudié.

Au point de vue des analogies analytiques, le groupe du titane se rattache au silicium, celui du tungstène à l'arsenic, et celui du molybdène à l'antimoine ; dans chaque groupe la valence de l'atome croît avec le poids atomique.

Leurs composés les plus répandus sont des oxydes à fonction acide que l'on trouve combinés à des oxydes basiques : FeO, MnO, PbO, etc. Le molybdène et le vanadium se rencontrent aussi à l'état de sulfures.

Le titane et le tungstène sont généralement seuls éléments de ces groupes dans leurs gisements naturels ; au contraire le colombium et le tantale sont toujours associés ensemble, parfois avec le titane. Le vanadium et le molybdène sont fréquemment associés à l'état de vanadate et molybdate de plomb.

D'une façon générale, les éléments de ces trois groupes jouent un grand rôle dans le durcissement et la trempe des aciers, et leurs minerais (surtout ceux de tungstène et de vanadium) sont très recherchés pour cet emploi.

TITANE

Ti = 48,1.

Etat naturel. — Le titane entre dans la composition d'un grand nombre de minéraux et est très répandu, mais toujours en faible proportion dans les gisements qui en renferment. Les principaux de ses minerais sont : 1° les trois variétés de l'acide titanique TiO^2 connues sous le nom de *rutile*, *anatase* et *brookite*, se rencontrant en petits filons dans les roches cristallines anciennes, souvent associées au quartz ; elles ne diffèrent que par le système cristallin et sont isotrimorphes des trois variétés (naturelles ou artificielles) du bioxyde d'étain ; 2° les différentes variétés de fer titané, notamment l'*ilménite* TiO^2, FeO que l'on trouve en filons dans les roches granitiques : 3° le *sphène* TiO^2,SiO^2,CaO se rencontrant sous forme de cristaux disséminés dans un grand nombre de roches : granits, gneiss, basaltes, etc.

L'a. titanique existe en outre dans un grand nombre de minerais de fer, dans les bauxites, dans les argiles (même très pures comme les kaolins) qui en contiennent une petite qté que l'on a longtemps confondue avec la silice. Le titane se rencontre par suite dans beaucoup de fontes et de scories de hauts fourneaux (il se produit quelquefois dans ceux-ci de l'azotocyanure de titane $3Ti^3N^2$, $TiCy^2$, ressemblant à du cuivre, qu'on a pris longtemps pour du titane métallique).

La présence du Ti dans l'acier coulé paraît rendre les lingots plus homogènes.

132. Propriétés analytiques des composés du titane.

Le titane a les plus grandes analogies avec le silicium : quadrivalent comme Si, il forme TiF^4 volatil, etc. Son oxyde le plus stable TiO^2, acide titanique, ressemble à la silice, mais reste toujours soluble dans l'a. sulfurique concentré et bouillant. Il forme des oxydes inférieurs à TiO^2, de couleur brune ou bleue, très oxydables, et donne avec

l'eau oxygénée un peroxyde TiO^3, dont la solution acide assez stable a une couleur rouge semblable à l'a. chromique.

De tous les composés du titane, les seuls que l'on ait à considérer en analyse minérale sont l'a. titanique et les titanates.

a. **Acide titanique.** — On le trouve à l'état naturel cristallisé sous trois formes différentes : le *rutile* (quadratique) qui est le plus abondant, d = 4,18 à 4,25 ; l'*anatase* (quadratique), d = 3,9 ; et la *brookite* (orthorhombique) d = 4,18.

Les sol. acides de l'a. titanique, qui sont ses combinaisons les plus stables, précipitent à froid par les alcalis ou l'amm. un hydrate blanc gélatineux semblable à la silice gélatineuse, sol. dans les acides forts étendus, un peu sol. dans KOH concentrée (solution peu stable). Ce pr. traverse fac[t] les filtres et on ne peut le laver qu'avec de l'eau acétique ou à AmCl. Si la pr. a lieu à chaud, par addition d'alcali à une sol. acide de TiO^2, ou par ébullition prolongée d'une sol. acide de TiO^2, on obtient dans les deux cas un pr. d'a. titanique hydraté blanc insol. dans NO^3H étendu, un peu sol. dans HCl étendu, très sol. dans SO^4H^2 concentré et chaud.

Calcinés au rouge, ces hydrates donnent tous le même anhydride TiO^2, sous forme d'une poudre blanche à froid, jaune à chaud, de d = 3,97.

TiO^2 calciné est insol. dans HCl, mais se dissout encore complètement dans l'a. sulfurique concentré et chaud, ou dans les bisulfates alcalins : cette propriété permet de séparer fac[t] TiO^2 de SiO^2.

Toutes les variétés de l'a. titanique sont sol. dans HF : l'évaporation à sec ne fait pas dégager de vapeurs de TiF^4 si l'on a eu la précaution d'ajouter à la sol. quelques gouttes d'a. sulfurique, et l'on obtient TiO^2 comme résidu.

Un courant d'hydrogène sec réduit partiellement TiO^2 au rouge, en donnant un oxyde salin bleu, insol. dans HCl très dilué.

b. **Sels de l'acide titanique.** — Les combinaisons que forme TiO^2 avec les acides sont très instables : leurs sol. étendues sont décomposées spontanément par hydrolyse, lentement à la temp. ordinaire, et rapidement à l'ébullition, d'autant plus vite qu'elles sont moins acides et plus étendues.

On obtient des sol. sulfuriques de TiO^2 assez stables de la façon suivante (G. Chesneau, *C. R.*, **149**, 1132 ; 1909) : chauffer en creuset de platine 1 gr. de TiO^2 avec 5 gr. de SO^4KH et 10 gr. de SO^4H^2 jusqu'à sol. limpide, refroidir un peu, rajouter 10 cmc. de

SO^4H^2 froid, puis verser le tout dans un mélange chaud de 20 cmc. de SO^4H^2 et 20 cmc. d'eau. Le mélange peut être alors refroidi et dilué sans se troubler, jusqu'à 100 cmc., et se conserver ainsi pendant plusieurs mois.

L'amm. et l'hypo. en excès précipitent complètement TiO^2 de ses sol. acides.

Le phosphate de soude, même en liq. très HCl, précipite presque complètement l'a. titanique à l'état de $P^2O^5, 2TiO^2$ (analogie avec SnO^2). Si l'on évapore à sec et reprend par HCl, TiO^2 reste entièrement insol.

Les titanates métalliques naturels sont insol. dans l'eau et d'une attaque difficile. Ceux qui sont pauvres en TiO^2 et riches en oxydes alcalino-terreux (sphène p. e.) sont sol. dans SO^4H^2 concentré. S'ils sont riches en TiO^2 et Fe^2O^3 (fer titané, ilménite) ils ne sont attaquables par SO^4H^2 qu'après réduction par H au rouge. On peut aussi les rendre attaquables par SO^4H^2 par fusion préalable avec CO^3KNa au rouge. Fondus avec les carbonates alcalins, l'a. titanique et les titanates donnent en effet, comme la silice et les silicates, un dégagement de CO^2 avec formation de titanates alcalins. Mais à cause de la tendance marquée de TiO^2 à former des titanates alcalins acides peu sol. ou insol., on ne retire par l'eau froide de la masse fondue que peu ou point de TiO^2, et seulement des alcalis et carbonates alcalins en excès : le résidu du lavage est fact sol. dans l'a. sulfurique au 1/2 ou HCl concentré chauds. On ne peut d'ailleurs pas insolubiliser TiO^2 comme SiO^2 après attaque aux carbonates alcalins : reprise par HCl et évaporée à sec, la masse cède en partie TiO^2 à l'HCl étendu ; dans NO^3H, l'insolubilité du résidu est presque complète.

On peut éprouver une grande difficulté à redissoudre dans l'eau froide le produit de l'attaque de l'a. titanique ou d'un titanate par un bisulfate alcalin, si l'on a chauffé au rouge jusqu'à disparition de fumées blanches d'SO^4H^2, à cause de la formation de sulfate titanique difft sol. dans l'eau. On doit alors reprendre la masse, dans le creuset même où l'on a fait l'attaque, par SO^4H^2 un peu étendu, chauffer jusqu'à apparition des premières fumées blanches, laisser un peu refroidir, puis verser goutte à goutte le liq. dans un petit vol. d'a. sulfurique chaud au 1/2, comme ci-dessus. Après refroidissement, on peut étendre d'eau.

c. **Caractères distinctifs des composés titaniques.** — Pour les raisons précédentes, c'est toujours dans une liq. acide, généralement sulfurique ou chlorhydrique, que l'on a à rechercher le titane. Avec les réactifs ci-après les sol. acides de TiO^2 donnent les caractères suivants :

KOH, Amm., sulfures alcalins. — Pr. blanc gélatineux d'hydrate titanique, insol. dans un exc. de R. (un peu sol. dans KOH seulement), sol. dans HCl et SO^4H^2.

Eau oxygénée. — Coloration rouge orangé (caractère assez sensible pouvant déceler $^1/_{10000}$ de TiO^2) due à la formation de peroxyde TiO^3. La même coloration se produit avec Va et est masquée par beaucoup de fer; mais elle est très caractéristique du titane quand on a ensemble seulement $SiO^2 + TiO^2$ qu'on a redissous par attaque aux bisulfates.

Hydroquinone. — Un cristal d'hydroquinone teinte en rouge violet les sol. de TiO^2 dans SO^4H^2 concentré.

Zinc, étain, fer. — Une lame de ces métaux dans une sol. sulfurique de TiO^2 donne d'abord une coloration violet très pâle, puis un pr. bleu d'oxyde inférieur qui blanchit peu à peu en s'oxydant à l'air. En présence de KF, la coloration est vert clair au lieu de violette. Ce caractère est beaucoup moins sensible que la coloration par H^2O^2. La coloration donnée par le zinc est masquée par WO^3 ou MoO^3 qui produisent des colorations bleu très foncé ; aussi faut-il se débarrasser au préalable de ceux-ci.

Chalumeau. — Le sel de phosphore donne une perle incolore à froid et jaune à chaud au F. O. ; une perle violette à froid au F. R. (il faut un feu *très réducteur;* on facilite la réduction de TiO^2 par une parcelle d'étain). Si l'on ajoute un peu de SO^4Fe, la perle obtenue au F. R. devient rouge.

133. Méthodes de dosage de l'acide titanique.

L'a. titanique est habituellement dosé pondéralement à l'état d'anhydride TiO^2 après calcination au rouge de l'hydrate obtenu soit en le précipitant par ébullition prolongée de ses sol. sulfuriques presque neutralisées et très étendues, soit en neutralisant ses sol. acides par un léger excès d'amm., soit enfin en chauffant ses sol. acides avec un excès d'acétate ou d'hyposulfite alcalin. Le mode de précipitation à adopter dépend des corps avec lesquels TiO^2 est en sol acide. TiO^2 est très hygrométrique et doit être pesé rapidement au sortir de l'exsiccateur.

100 p. de TiO^2 renferment 60,05 p. de titane.

On peut aussi le doser colorimétriquement à l'eau oxygénée par comparaison avec des liq. titrées de TiO^2.

a. Méthodes pondérales.

1° *Précipitation par l'ammoniaque.* — On sature exactement, puis on ajoute un léger excès d'amm. et fait bouillir ; on laisse déposer complètement le pr. qui ressemble à de l'alumine. On le lave par décantation, puis sur filtre, en ajoutant au besoin AmCl au liq. de lavage bouillant pour empêcher le passage à travers le filtre, sèche à l'étuve et calcine avec le filtre. Si la dissol. renferme de l'a. sulfurique, il en reste avec le pr. calciné ; on rajoute alors après la calcination quelques cristaux de CO^3Am^2 dans le creuset et recalcine pour chasser les dernières traces d'acide.

2° *Précipitation par l'acétate de soude.* — On neutralise presque par l'amm. puis ajoute de l'acétate de soude ou d'amm. en grand excès et de l'a. acétique, puis fait bouillir ; le pr. se lave et calcine comme ci-dessus. L'emploi de formiates au lieu d'acétates donne des pr. plus denses et grenus, et d'un lavage plus facile.

3° ***Précipitation par ébullition d'une liqueur sulfurique.*** — Si l'on a TiO^2 en sol. sulfurique (p. e. dans une liqueur provenant de la reprise d'une attaque au bisulfate par l'eau sulfurique), TiO^2 peut être complètement précipité en maintenant en ébullition prolongée (2 h. au moins) la dissolution presque complètement neutralisée au préalable par l'amm. (jusqu'à redissolution *très lente* à froid de l'hydrate précipité par l'alcali) et *fortement diluée.* Le sulfate de titane étant très hydrolysé se décompose peu à peu à l'ébullition et l'a. titanique précipité ne se redissout plus dans l'acide libre, celui-ci étant très étendu. On doit pendant l'ébullition remplacer l'eau qui s'est vaporisée pour maintenir la liq. très diluée. On laisse reposer, décante sur filtre et lave (avec de l'eau contenant AmCl ou de l'a. acétique). On doit s'assurer sur le liq. filtré qu'il ne contient plus de TiO^2 en neutralisant un peu plus complètement par l'amm. et faisant rebouillir.

La calcination du pr. doit se faire en ajoutant dès le début dans le creuset des cristaux de CO^3Am^2. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir maintenir en sol. certains oxydes comme l'alumine, qui ne peut être séparée du titane que par ce procédé.

4° ***Précipitation par l'hyposulfite de soude.*** — Cette méthode a l'avantage de pouvoir effectuer exactement la séparation du titane et du fer, qui avec la méthode 3° précipite en partie, s'il est à l'état de Fe^2O^3, par suite de l'hydrolyse des sels ferriques. Si avant de faire bouillir les sol. sulfuriques diluées d'a. titanique, on ajoute dans la liq. froide de l'hypo., celui-ci ramène au minimum le sel ferrique, et l'ébullition prolongée donne alors de l'hydrate titanique exempt de fer (ce qui se reconnaît à ce que le pr. calciné n'est pas rougeâtre).

b. **Dosage colorimétrique du titane.** — C'est une méthode extrêmement simple et suffisamment exacte, permettant d'apprécier de faibles quantités de titane dans des pr. de silice ou d'alumine, ne contenant pas de fer.

Les pr. titanifères sont attaqués au bisulfate et mis en sol. sulfurique (quelques cmc.) comme on l'a vu plus haut (132 *b*) ; on ajoute à la sol. refroidie de l'eau oxygénée jusqu'à teinte persistante, et l'amène avec de l'eau pure à un vol. déterminé dans un vase cylindrique bien calibré, p. e. dans un vase servant au dosage du Mn dans les aciers par la méthode Osmond (225 *c*). On prépare des vases types semblables contenant sous le même vol. des qtés déterminées de TiO^2, préparées de même (sans qu'il soit nécessaire d'avoir rigoureusement les même qtés de R.), et l'on apprécie la teneur cherchée en voyant entre quels vases types se place l'essai. On peut aussi se servir d'une seule liq. type qu'on dilue jusqu'à égalité de teinte avec l'essai, et mesurant les volumes, ou bien encore employer un colorimètre (32).

134. Séparations de l'acide titanique.

Les minéraux contenant TiO^2 sont les uns attaquables par HCl, les autres inattaquables par HCl et attaquables seulement soit par CO^3Na^2, soit par les bisulfates alcalins.

Comme ils contiennent presque toujours SiO^2, on doit, lorsqu'on a fait l'attaque par HCl (ou repris par HCl le produit de l'attaque aux carbonates alcalins), évaporer à sec la sol. HCl pour insolubiliser SiO^2, et reprendre par HCl : on obtient ainsi un résidu contenant SiO^2 avec TiO^2 partiel, et une liq. HCl contenant TiO^2 avec Fe, Al, etc. Si l'on a fait

une attaque aux bisulfates, la silice se trouve séparée en flocons pendant la reprise par SO^4H^2 et chauffage jusqu'à fumée blanche, et après filtration on a une liq. qui contient TiO^2 avec Fe, Al, etc. On a donc à considérer seulement les cas suivants : TiO^2 et SiO^2 à l'état de mélange solide, et TiO^2 en sol. avec Fe ou Al. Dans le cas où il y a de l'a. phosphorique, comme celui-ci est entraîné par TiO^2, il faut prendre les précautions spéciales qui seront examinées ci-après (135 *c*).

TiO^2 et SiO^2. — Dans le mélange calciné et pesé, on fait le départ de la silice par HF et quelques gouttes d'a. sulfurique, puis recalcine et pèse : on a ainsi TiO^2 directement et SiO^2 par différence. On peut aussi, ce qui est plus précis lorsqu'on a des poids assez forts du mélange, le fondre avec SO^4KH, reprendre par l'a. sulfurique au demi, chauffer jusqu'à fumées blanches, et verser dans de l'eau sulfurique chaude : la silice se sépare en flocons qu'on filtre après refroidissement, et dans la liq. TiO^2 est dosé soit pondéralement à l'hypo. (133 *a* 4°) soit colorimétriquement (133 *b*) s'il y en a peu.

TiO^2 et Fe^2O^3. — La séparation se fait dans la sol. acide par l'hypo. (133 *a*).

TiO^2 et Al^2O^3. — La séparation se fait par ébullition de la liq. sulfurique (133 *a* 3°) ; s'il y a du fer, on le réduit au préalable à l'état ferreux par addition d'une sol. concentrée d'SO^2, de façon qu'il n'y ait pas entraînement de Fe^2O^3 par hydrolyse du sel ferrique (voir l'analyse d'une bauxite, 186 *b*).

135. Analyse des minéraux du titane.

Nous prendrons, comme exemples, l'analyse du rutile faite à un point de vue minéralogique et l'analyse des minéraux titanifères faite à un point de vue industriel, sans distinction des états différents de la silice ; enfin nous indiquerons la méthode spéciale à employer dans le cas de minéraux phosphoreux (méthode Arnold).

a. **Analyse d'un rutile.** — Les rutiles bien cristallisés contiennent TiO^2 avec seulement quelques centièmes d'oxyde de fer et de silice, à l'état de quartz ; moins purs, ils contiennent en outre un peu de Mn, Ca et Mg.

On prend (Carnot, II, 692) 1 gr. de minerai porphyrisé et passé au tamis de soie le plus fin, et on l'attaque en creuset de platine par SO^4H^2 concentré en chauffant très longtemps vers 200° au bain de sable (au-dessus, on formerait un magma blanc de sulfate titanique ; s'il se forme, ajouter SO^4H^2 au 1/2 et chauffer doucement). On termine en évaporant à sec, puis reprend par 8 à 10 gr. de bisulfate d'amm. et chauffe doucement au R. S. On reprend la masse refroidie par de l'eau froide à 1/10 d'SO^4H^2, et laisse au bain de sable 24 h. à une douce chaleur pour dissoudre complètement TiO^2. Le quartz inattaqué reste comme résidu : on le filtre, calcine et pèse, et vérifie à la loupe s'il ne renferme pas de minerai inattaqué : dans ce cas on recommence le traitement au bisulfate.

Le filtrat est presque saturé par CO^3Am^2 (jusqu'à redissol. lente du pr. de TiO^2 gélatineux) ; on ajoute de l'hypo. et fait bouillir : TiO^2 précipite avec un peu de S. On le recueille sur filtre, sèche, calcine et pèse. S'il est rougeâtre (fer entraîné) on le traite au R. par un courant d'H qui réduit Fe^2O^3 et reprend par NO^3H dilué qui dissout Fe seul, on recalcine et repèse TiO^2.

Dans la sol. on détruit les composés thioniques par NO^3H à l'ébullition et fait la séparation de Fe, Mn, Ca et Mg par les procédés ordinaires.

b. **Analyse industrielle des minéraux titanifères.** — Si l'on ne tient pas à distinguer la silice à l'état de quartz de la silice des silicates (ce que permet de faire l'attaque précédente par SO^4AmH) on peut accélérer beaucoup l'analyse par la méthode suivante, s'appliquant indistinctement à tous les minéraux titanifères (rutile, fers titanés, etc.), sans a. phosphorique (G. C.).

Le minerai en poudre très fine (0,5 à 1 gr. au maximum) est mélangé à 5 gr. de CO^3KNa sec dans un creuset de platine assez grand pour que la matière fondue n'occupe qu'une faible hauteur (1/10 au plus de celle du creuset). On chauffe doucement au R. S. quelques min., puis élève progressivement la temp. du fond du creuset au R. V. sur un bec Berzélius à soufflerie, en remuant le bain avec une spatule de platine, jusqu'à ce que tout dégagement de CO^2 ait cessé et qu'on ait un bain bien fluide en fusion tranquille. On laisse alors refroidir le creuset, en l'inclinant et tournant au bout d'une pince de façon à étaler la masse figée pour faciliter l'attaque ultérieure par SO^4H^2. On recouvre le creuset refroidi d'un verre de montre et verse par petites portions avec un tube effilé 10 gr. d'a. sulfurique concentré étendu de 2 vol. d'eau, en remettant chaque fois le verre de montre en place aussitôt pour éviter les pertes par projection. Quand tout dégagement de CO^2 a cessé, on rince le verre de montre avec l'a. sulfurique restant, puis chauffe progressivement jusqu'à apparition de fumées blanches : grâce au bisulfate alcalin formé, TiO^2 et les oxydes métalliques sont dissous et la silice (du quartz et des silicates) se sépare en flocons au milieu d'une sol. limpide. On verse le contenu du creuset dans de l'a. sulfurique au 1/10 chaud, laisse refroidir, étend d'eau, filtre SiO^2 et fait la séparation de TiO^2, Fe^2O^3, Al^2O^3, etc., d'après les méthodes ci-dessus (134; voir aussi analyse de la bauxite, 186 *b*).

On peut, s'il y a peu de TiO^2 et beaucoup de gangue attaquable par les acides, traiter d'abord le minerai par SO^4H^2 additionné d'E. R. (186 *b*), chauffer jusqu'à fumées blanches et traiter le résidu insol. comme précédemment; la sol. sulfurique obtenue est rajoutée à la première.

En définitive, la sol. finale qu'on obtient ainsi revient à celle obtenue dans la méthode précédente, avec cette seule différence que le quartz du minerai est transformé en silice gélatineuse ce qui, en général, est sans inconvénient.

c. **Minéraux titanifères avec a. phosphorique.** — Si l'analyse qualit. a révélé la présence de l'a. phosphorique (fréquent dans les basaltes), celui-ci suit TiO^2, soit dans les résidus insol. à l'état de phosphotitanate de fer, soit dans les pr. de TiO^2 obtenus dans les solutions. Le mieux est alors d'opérer de la manière suivante pour séparer complètement TiO^2 de l'a. phosphorique (méthode Arnold).

On fond 2 gr. de minerai avec 6 gr. de CO^3Na^2, reprend par HCl et quand l'attaque paraît complète, on ajoute 0gr,5 environ de phosphate d'amm. dissous, évapore à sec, maintient quelque temps à 100°, et reprend par HCl dilué qui laisse insol. SiO^2 et le phosphotitanate de fer. On lave le résidu sur filtre avec HCl très étendu et chaud, puis avec de l'eau froide pour éliminer le plus possible de fer. On dessèche le résidu et le calcine en creuset de platine, puis on le fond avec 10 p. de CO^3K^2 et reprend le culot par l'eau bouillante qui dissout les silicate et phosphate de potasse : on dose SiO^2 dans cette sol.

Le résidu, qui est du titanate acide de potasse avec un peu de fer, est fondu avec 6 p. de SO^4KH au rouge, 1/2 h. ; on laisse refroidir, reprend par 10 cmc. d'HCl et 50 cmc. d'une sol. de SO^2 pour réduire le fer au minimum, filtre au besoin SiO^2 s'il s'en sépare, et lave à l'eau chaude. Enfin on ajoute à la liq. étendue 20 gr. d'acé-

tate de soude dissous et 1,6 de son vol. d'a. acétique, puis fait bouillir quelques min. : il se précipite TiO^2 pur qu'on calcine et pèse.

COLOMBIUM ou NIOBIUM et TANTALE

Cb = 93,5 Ta = 181,5

Etat naturel et usages. — Le niobium et le tantale se rencontrent presque toujours associés en proportions variables à l'état d'acides Cb^2O^5 et Ta^2O^5 combinés aux protoxydes de Fe et Mn, mélangés fréquemment de SnO^2, TiO^2 et de terres rares, dans des minéraux peu répandus : la *niobite* ou *columbite* (d = 5,2 à 6,46) où domine Cb, et la *tantalite* (d = 6,5 à 7,2) où domine Ta, puis des minéraux plus rares encore : la *samarskite*, l'*eschinite*, la *fergusonite*, etc.

Le tantale est utilisé pour la fabrication de lampes électriques et ses minerais sont activement recherchés. L'a. tantalique étant beaucoup plus dense que l'a. niobique (d. Ta^2O^5 = 7,35 à 8,25; d. Cb^2O^5 = 4,37 à 4,53) la densité des minéraux de Cb et Ta donne une idée approximative des proportions de chacun d'eux.

136. Propriétés analytiques.

Le colombium et le tantale ont des propriétés très voisines. A l'état métallique, ils ressemblent à Si et Ti, forment comme eux des chlorures volatils où ils fonctionnent comme éléments pentavalents, et donnent des oxydes analogues à ceux du Ti, dont les plus importants, Cb^2O^5 et Ta^2O^5, existent anhydres ou hydratés, et ont la fonction acide. Anhydres, ces oxydes sont des poudres blanches très denses ; seul Cb^2O^5 jaunit à chaud. Pour le tantale, on ne connaît qu'un seul oxyde Ta^2O^5, tandis que le colombium donne en outre des oxydes inférieurs noirs ou bleus. A l'inverse de TiO^2, les oxydes Cb^2O^5 et Ta^2O^5 chauffés au rouge avec KOH ou CO^3K^2 donnent des produits sol. dans l'eau.

Par fusion au R. S. avec SO^4KH additionné d'un peu de SO^4H^2, ces anhydrides ainsi que les colombates et tantalates métalliques donnent une masse fondue qui, reprise par l'eau bouillante, laisse insol. les oxydes Cb^2O^5 et Ta^2O^5 à l'état d'hydrates gélatineux retenant de l'a. sulfurique : ces hydrates sont facilement dissous par HF ; ces solutions additionnées de KF et concentrées à chaud donnent par refroidissement des cristaux aciculaires de TaF^5, 2KF et des cristaux tabulaires de $CbOF^3$, 2KF, H^2O, le colombium ayant une tendance marquée à donner des oxysels contenant le groupe trivalent CbO. C'est sur la différence de solubilité de ces deux sels (TaF^5, 2KF sol. dans 155 p. d'eau froide, le fluoxycolombate sol. dans 13 p.) qu'est basée la séparation du colombium et du tantale (Marignac).

Caractères distinctifs des composés du colombium et du tantale. — On peut caractériser ces éléments soit sur la solution alcaline obtenue en fondant Cb^2O^5 ou Ta^2O^5 avec KOH, puis reprenant par l'eau ; soit en les mettant en sol. sulfurique exactement comme TiO^2 (132 *b*) en partant soit des oxydes, soit des fluotantalate et fluoxycolombate obtenus comme il sera dit ci-après : ce sont les recherches sur les sol. sulfuriques qui sont préférables.

1° *Solutions sulfuriques.*

Infusion de noix de galle. — Précipité volumineux, brun rouge avec le Cb, jaune bistre avec Ta.

Zinc en grenaille. — Coloration bleue, devenant brune à la longue, avec Cb ; rien avec Ta (la présence de KF empêche la coloration, différence avec Ti).

Hydroquinone. — La sol. sulfurique de Cb ou Ta concentrée et froide colore un cristal d'hydroquinone en rouge sang (Ti colore en violet).

Ces trois réactions, jointes à la densité du minéral, qui doit être comprise entre 5,2 et 7,2, suffisent à caractériser les colombites et tantalites qu'on ne peut guère confondre qu'avec l'ilménite (d = 4,5 à 5) et le wolfram (d = 7,1 à 7,55).

Amm., ***Am^2S.*** — Pr. blanc, insol. exc. R.

2° *Solutions alcalines de potasse.*

SO^4H^2, HCl. — Pr. blanc, complet à l'ébullition, sol. dans KOH pour Cb, insol. pour Ta. Le pr. lavé et calciné reste blanc à chaud avec Ta, et jaunit momentanément avec Cb.

Am^2S. — Rien.

NaOH. — La lessive de soude précipite du niobate de soude presque insol. ; de même avec Ta.

137. Analyse des colombites et tantalites.

On prendra comme exemple d'analyse des minéraux de Cb et Ta celle d'une colombite tantalifère avec FeO, MnO, SiO^2, et pouvant contenir Ti, W, Sn etc. ; voici la marche à suivre dans ce cas (G. Chesneau, *C. R.*, **149**, 1132 ; 1909).

On attaque 2 gr. de minerai finement porphyrisé par 8 gr. de SO^4KH et 4 gr. d'SO^4H^2, en creuset de platine. On chauffe progressivement en agitant avec une spatule, s'arrête au rouge naissant avant d'avoir expulsé tout SO^4H^2, laisse un peu refroidir ; rajoute 4 gr. d'SO^4H^2 et rechauffe encore jusqu'à ce que le liq. soit transparent. On peut alors vérifier si tout le minerai est bien attaqué. On coule le liquide

dans une grande capsule de platine flottant sur l'eau, en recouvrant d'une assiette pendant le refroidissement (la masse se fendille en décrépitant).

On fait bouillir le produit de l'attaque avec de l'eau renouvelée trois fois au moins et décantée sur filtre; la masse se désagrège vite. Les eaux de décantation sont neutralisées en partie par NH^3 et bouillies quelques min. pour achever de précipiter Cb^2O^5 et Ta^2O^5. L'ensemble des residus insol. est recueilli et lavé sur filtre : le filtrat contient la majeure partie de Fe, Mn (Zr, Ti partiellement, Ca, Mg). On fait passer la masse blanche gélatineuse des oxydes $(Cb, Ta)^2O^5$ dans une fiole où on la laisse digérer 24 h. avec Am^2S tiède, pour dissoudre Sn, W, etc. et transformer en sulfures le fer et le manganèse laissés dans le résidu du lavage.

Les oxydes $(Cb, Ta)^2O^5$ noircis par FeS sont lavés sur filtre, puis traités dans une fiole par de l'eau froide à 5 p. 100 d'HCl qui dissout Fe et Mn seuls. On rejette sur filtre et lave à l'eau chaude les oxydes $(Cb, Ta)^2O^5$ qui ne peuvent plus retenir alors que SiO^2 et TiO^2.

Les sulfosels de Sn, W, etc. et la sol. acide de Fe, Mn (Zr, Ti) Ca, Mg, etc. sont analysés par les procédés ordinaires.

Les oxydes $(Cb, Ta)^2O^5$ *encore humides*, sont dissous en capsule de Pt par HF concentré; on expulse la majeure partie de celui-ci par concentration à chaud. Il se produit toujours des flocons noirâtres formés de $(Cb, Ta)^2O^5$ avec traces de fer, devenus insol. dans HF étendu, sans doute par polymérisation pendant la reprise par l'eau bouillante du produit de l'attaque au bisulfate. On étend d'eau et filtre ces flocons dans un entonnoir en gutta-percha. A ce résidu, séché et calciné, on rajoute les cendres de tous les filtres ayant pu retenir un peu d'oxydes de Cb et Ta (quand on les a fait passer avec un jet de pissette dans des fioles) ; on traite par HF en capsule de platine, évapore à sec, puis refond avec un poids de KF égal au *quart* (aussi exactement que possible) du poids total présumé des oxydes $(Cb, Ta)^2O^5$. On reprend par HF très étendu et ajoute cette sol. à la sol. principale des oxydes de Cb et Ta : on a ainsi dans la liq. la qté de KF voulue pour produire $TaF^5, 2KF$ en laissant le Cb à l'état d'oxyfluorure. On concentre à chaud à 7 cmc. par gramme d'oxydes, volume suffisant pour maintenir en sol. tout Cb (le plus simple pour y arriver est d'opérer en capsule tarée et d'apprécier les volumes par le poids de la capsule) : par refroidissement, on a en quelques minutes le fluotantalate en fines aiguilles.

On décante l'eau-mère dans une autre capsule de platine et lave les cristaux trois fois par décantation avec une petite qté d'eau froide qu'on recueille dans celle-ci; on rajoute aux eaux décantées 0gr,10 de KF, concentre de nouveau à 7 cmc. par gr. d'oxydes, laisse refroidir, obtient de nouveaux cristaux de fluotantalate qu'on purifie de même, et l'on recommence ce traitement une troisième fois et au besoin une quatrième. On a ainsi trois ou quatre masses de cristaux de fluotantalate qu'on dessèche à 100° et dont on vérifie alors la pureté par l'examen au microscope à faible grossissement : on doit avoir uniquement des aiguilles fines, sans cristaux tabulaires de fluoxyniobate. Si l'on en apercevait, on purifierait le fluotantalate par redissolution dans 5 cmc. d'eau bouillante légèrement HF, et après reprécipition du fluotantalate à froid on rajouterait l'eau-mère à la sol. niobique.

Le dépôt de fluotantalate par refroidissement en capsule de platine est tellement rapide, qu'il n'y a pas à ménager ces purifications. Il faut éviter avant tout d'employer trop de KF pour accélérer le dépôt du Ta, car il se produit alors, en même temps que les aiguilles de fluotantalate, du fluoxycolombate aciculaire, peu sol. en présence d'un excès de KF, et la purification du fluotantalate devient ainsi plus difficile.

La totalité du fluotantalate est recueillie dans une capsule de platine tarée, qu'on sèche à 100°, puis refroidit et pèse :

100 p. de $TaF^5, 2KF$ correspondent à 56,40 p. de Ta^2O^5.

En opérant comme ci-dessus, Ta^2O^5 est exempt de Cb^2O^5, ce que l'on doit en tout cas vérifier par l'absence de réaction de l'infusion de noix de galle et du Zn sur sa sol. sulfurique et par l'absence de coloration jaune à chaud du Ta^2O^5 qu'on en retire.

Cb^2O^5 se dose en décomposant la sol. de fluoxyniobate par SO^4H^2 en excès, évaporant à sec, calcinant et lavant à l'eau bouillante, puis refondant ce Nb^2O^5 impur (retenant jusqu'à 3 p. 100 de SO^4K^2) avec 5 p. d'SO^4Am^2 et 5 p. d'SO^4H^2, chauf-

fant jusqu'à liq. limpide, qu'on coule et traite comme précédemment : en calcinant au rouge blanc l'oxyde obtenu, on élimine les dernières traces d'SO^4Am^2.

SiO^2 se dose sur une prise d'essai spéciale dans le mélange (Cb, Ta)$^2O^5$ calciné et pesé, puis traité par HF avec un peu d'SO^4H^2 et recalciné : la perte de poids représente SiO^2.

TiO^2, s'il y en a, a suivi les oxydes de Cb et Ta obtenus. On peut l'y doser colorimétriquement par la méthode suivante (G. Chesneau, *loc. cit.*) plus simplement que par le procédé de Marignac par fusion au CO^3Na^2, ou celui de Knop, basé sur l'inégale volatilité des chlorures anhydres de Ti, Cb et Ta. On peut mettre aisément en sol. sulfurique limpide les acides colombique et tantalique (ou le fluotantalate) en opérant exactement comme pour l'a. titanique (132 *b*). En traitant cette sol. par de l'eau oxygénée, il se produit une coloration jaune très pâle, due aux acides percolombique et pertantalique, qui n'excède pas, pour 1 gr. d'acides, celle de même ton que donne sous le même vol. 5 mgr. de TiO^2 traités de même : on peut donc faire le dosage colorimétrique de TiO^2 (133 *b*) même en présence des a. colombique et tantalique ; en opérant sur 1 gr. de ceux-ci, l'erreur que l'on peut commettre sur la teneur en TiO^2 ne dépasse pas 0,5 p. 100, approximation très satisfaisante pour ce genre d'analyse.

VANADIUM

V = 51,0

Etat naturel et usages. — Le vanadium existe à l'état de traces dans beaucoup de minerais de fer (minerais de Mazenay), d'argiles, de bauxites, etc., mais les minerais proprement dits de vanadium sont très rares.

Certaines houilles de l'Amérique du Sud ont des cendres riches en vanadium (jusqu'à 38 p. 100 de V^2O^5). On a découvert en 1900 un gisement important de *sulvanite*, sulfure double de Cu et V, à Bourra (Australie), et en 1906, une couche épaisse de *patronite*, sulfure de V avec soufre et bitume, au Pérou.

Il existe d'autres espèces minérales du V, beaucoup plus rares : la *vanadinite* $3PbO, V^2O^5 + PbCl^2$; la *descloizite*, vanadate de Pb et Zn hydraté, etc.

Les minerais de vanadium sont très recherchés à cause de leur emploi dans la métallurgie du fer, dont le vanadium paraît augmenter la ductilité et la ténacité. Les vanadates alcalins peuvent être employés en teinture à cause de la facilité avec laquelle l'a. vanadique se désoxyde et réoxyde à la façon de l'a. arsénique.

138. Propriétés analytiques des composés du vanadium.

Le vanadium, pentavalent, donne des composés analogues (souvent isomorphes) à ceux que donnent P, As et Sb. Comme Sb, il forme avec l'oxygène un groupement VO jouant le rôle d'élément simple trivalent, le *vanadyle*, dans plusieurs de ses composés avec les métalloïdes.

Il donne un grand nombre d'oxydes depuis VO jusqu'à V^2O^5 ; ce dernier est le plus stable et a la fonction acide (a. vanadique) ; les autres sont basiques. Tous les oxydes inférieurs à V^2O^5 calcinés à l'air ou soumis à des réactifs oxydants (NO^3H, MnO^4K, E. R., etc.), donnent V^2O^5 ; aussi est-ce V^2O^5 qu'on a surtout à envisager en analyse.

L'*anhydride vanadique* V^2O^5 est une poudre jaune rougeâtre de d = 3,5, sol. en jaune dans 1 000 p. d'eau, acide au tournesol. Chauffé

au rouge, il fond en une liq. rouge, se solidifiant par refroidissement en aiguilles rouge-brun. Il absorbe l'humidité de l'air en donnant un hydrate rouge foncé.

Il est sol. en rouge dans les acides forts même après avoir été calciné. La sol. HCl chauffée perd du chlore et verdit en donnant un mélange de V^2O^5 et V^2O^4 et par ébullition prolongée excl[t] du $VOCl^2$. Les corps réducteurs en sol. sulfurique produisent le même effet, en donnant parfois une réduction plus avancée : les sels ferreux s'arrêtent à V^2O^4, le zinc en grenaille va jusqu'à VO en donnant une sol. bleu lavande, que la potasse précipite en rouge brun (réaction caractéristique de V).

L'a. vanadique donne de nombreux *vanadates* semblables aux phosphates. Les vanadates alcalins sont solubles, et les plus stables sont des *métavanadates* $V^2O^5, M^2O = 2VO^3M$; on les obtient par sol. de V^2O^5 dans les lessives alcalines ou par fusion des vanadates insol. avec les carbonates alcalins. Les sol. neutres de vanadates de K ou Na s'hydrolysent en jaunissant quand on les chauffe. Les vanadates des métaux lourds sont presque insol. dans l'eau (aucun n'est rigoureusement insol.) ; tous sont solubles dans NO^3H. Les vanadates insol. sont du type ortho.

Les caractères distinctifs du vanadium se recherchent en général sur des sol. acides de V^2O^5 (p.e. vanadates alcalins sursaturés par HCl) qui donnent les réactions suivantes :

H^2S. — Dépôt de soufre avec coloration bleue, due à la formation de sel de V^2O^4 ; pas de pr. de sulfure.

Am^2S. — En excès (sol. alcaline) production d'une liq. brun-rouge de sulfosel, qui exactement saturée par un acide donne un pr. de V^2S^5 brun, sol. dans l'eau régale.

Prussiate jaune. — Pr. floconneux vert, insol. dans les acides.

Eau oxygénée. — Dans une sol. de vanadate alcalin acidulée par l'a. azotique, H^2O^2 donne une coloration rouge intense due à la formation d'un peroxyde (caractère très sensible).

Les sol. neutres de vanadates alcalins donnent avec le tannin un pr. noir intense et de nombreux pr. avec les sels des métaux lourds : un pr. blanc avec $BaCl^2$, brun avec $MnCl^2$, jaune avec les sels de Pb, de Bi, de Hg ou d'uranyle. Sursaturés par AmCl, les vanadates alcalins en sol. un peu concentrées donnent un pr. blanc de métavanadate d'amm. VO^3NH^4.

139. Méthodes de dosage du vanadium.

Le vanadium peut être dosé pondéralement, volumétriquement ou colorimétriquement. Il n'y a pas de procédés pondéraux rigoureusement exacts, car il n'existe pas de vanadate tout à fait insol. soit en liq. acide, soit en liq. alcaline : les meilleurs procédés pondéraux sont ceux au métavanadate d'amm. presque totalement insoluble dans une liq. sursaturée de AmCl, au vanadate de Ba insol. dans une liq. légèrement amm. avec excès de sel de Ba, au vanadate de Pb insol. dans une liq. légèrement acétique, enfin au vanadate uranique, également insol. dans l'a. acétique étendu. Pour les dosages volumétriques, on peut utiliser la réduction de V^2O^5 à l'état de V^2O^4 par les sels ferreux (méthode de Lindemann), ou l'oxydation par le caméléon du Va amené à l'état de $VOCl^2$ (méthode de Campagne). Enfin la coloration rouge donnée par l'eau oxygénée dans les sol. azotiques de V^2O^5 permet de doser de faibles qtés de V.

a. **Méthode au métavanadate d'ammoniaque.** — Cette méthode s'emploie quand on fait l'attaque d'un vanadate par fusion au rouge avec CO^3Na^2 et un peu de nitre, puis reprise par l'eau et filtrage. La liq. claire, contenant tout le vanadium à l'état de VO^3Na, est saturée par l'a. nitrique jusqu'à jaunissement de la liq. ; on rend légèrement ammoniacal, ajoute AmCl en cristaux jusqu'à dépasser la saturation, et laisse reposer quelques heures : le métavanadate d'amm. se dépose au milieu de AmCl en excès. On filtre, lave avec une sol. saturée de AmCl, sèche, détache le pr. du filtre qu'on grille, et l'on calcine les cendres et le pr. en capsule de platine tarée, en chauffant très doucement au début pour éviter l'entraînement de V^2O^5 par vaporisation de AmCl, puis calcinant longtemps au R. S. pour peroxyder les oxydes inférieurs produits par action réductrice de NH^3, et chauffant à la fin quelques instants au rouge pour fondre V^2O^5.

100 p. de V^2O^5 correspondent à 56,04 p. de V.

b. **Méthodes au vanadate de baryum** (A. Carnot, *C. R.*, **104**, 1803 ; 1887). — On part d'une sol. vanadique, peroxydée au besoin par chauffage avec NO^3H, et rendue très légèrement amm.

On la porte à l'ébullition (ce qui fait disparaître sa coloration d'abord jaune) puis verse une sol. de chlorure ou de nitrate de Ba, agite, laisse reposer et vérifie qu'une nouvelle addition de R. ne produit plus de pr. et que l'odeur amm. est très faible. On refroidit rapidement, jette le pr. sur filtre et lave à l'eau froide ; enfin on sèche

et calcine le pr. qui répond alors à la formule V^2O^5, 2 BaO contenant 37,24 p. 100 de V^2O^5. Le filtrat concentré et acidulé par NO^3H ne rougit que très faiblement par H^2O^2 : on ne perd donc que des traces de V par cette méthode qui permet de séparer exactement V^2O^5 des alcalis.

c. **Méthode au vanadate de plomb.** — En liq. légèrement acétique et chaude, l'acétate de plomb en excès précipite complètement une sol. vanadique (Roscoë) : le filtrat débarrassé de Pb par H^2S, puis concentré et rendu azotique, ne donne plus aucune coloration par H^2O^2.

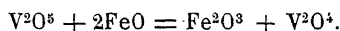
Malheureusement, la composition du pr. n'est pas constante et il faut en extraire l'a. vanadique. Après l'avoir bien lavé à l'eau faiblement acétique, on le redissout dans l'a. nitrique dilué, précipite Pb par l'a. sulfurique en faible excès, filtre, évapore à sec le filtrat en capsule de porcelaine tarée et chauffe au rouge naissant jusqu'à fusion de V^2O^5 qu'on pèse (Corminbœuf, *Ann. chim. an.*, 1902, p. 258).

d. **Méthode au vanadate uranique** (A. Carnot, *C. R.*, **104**, 1850 ; 1887). — La méthode précédente est inutilisable quand V est associé à Cr (ce qui se rencontre dans certains minerais et produits d'art) parce qu'on précipiterait du chromate de plomb avec le vanadate. On peut alors utiliser le pr. très complet que donnent les sels uraniques avec l'a. vanadique, non seulement en liq. amm. mais même légèrement acétique, comme avec les phosphates.

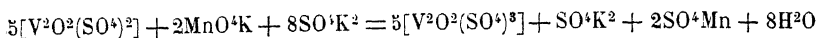
A la liq. vanadique (pouvant contenir CrO^3) rendue exclt et faiblement acétique, on ajoute un léger excès d'azotate uranique et fait bouillir ; le pr. jaune citron obtenu (vanadate d'uranyle et Am) est lavé à l'eau pure, desséché et calciné au rouge : on obtient ainsi $V^2O^5\,(UO^3)^2$ renfermant 24,11 p. 100 de V^2O^5.

Cette méthode permet aussi de séparer V de Mn, Zn et Cu ; on ne peut l'employer en présence de P^2O^5, As^2O^5, MoO^3 et WO^3 qui donnent des pr. avec les sels uraniques.

e. **Dosage volumétrique.** — *1° Méthode de Lindemann.* — On part d'une sol. acide (sulfurique ou HCl), ajoute MnO^4K goutte à goutte jusqu'à coloration rose pour bien transformer les oxydes inférieurs de V en V^2O^5 ; après quoi on verse du sulfate ferreux (sel de Mohr) titré, en se servant comme indicateur à la touche de prussiate rouge assez dilué pour que la coloration verte, produite par action du sel ferrique sur le prussiate rouge, soit assez faible pour ne pas masquer l'apparition du prussiate ferreux bleu qui se forme dès qu'il y a excès de sel de Mohr. On a la réaction :

$$V^2O^5 + 2FeO = Fe^2O^3 + V^2O^4.$$

Le sel ferreux est titré en opérant de même sur un poids connu de vanadate d'amm. acidulé par l'a. sulfurique, et dont on a déterminé par calcination, comme en *a*, le rendement en V^2O^5.

2° *Méthode de E. Campagne.* — Par ébull. prolongée avec HCl, V^2O^5 dégage du Cl et donne $VOCl^2$; en évaporant jusqu'à fumées blanches avec SO^4H^2 on obtient une sol. bleue de sulfate de divanadyle $V^2O^2(SO^4)^2$ qui, chauffée vers 60° et additionnée de caméléon, donne du sulfate vanadique $V^2O^2(SO^4)^3$ suivant la réaction :

$$5[V^2O^2(SO^4)^2] + 2MnO^4K + 8SO^4K^2 = 5[V^2O^2(SO^4)^3] + SO^4K^2 + 2SO^4Mn + 8H^2O$$

Le terme final de la réaction est très net et la coloration rose persiste longtemps. La présence du fer ne gêne pas (*C. R.*, **137**, 570 ; 1903). La valeur en fer du caméléon, multipliée par 0,9142 donne le vanadium.

f. **Dosage colorimétrique** (méthode d'Hélouis). — On part d'une sol. alcaline (obtenue p. e. par fusion du minerai vanadifère avec CO^3Na^2 et nitre), acidifie légèrement par NO^3H, ajoute de l'eau oxygénée jusqu'à teinte rouge constante, et compare à des sol. de V^2O^5 de titre connu, traitées de même.

140. Séparations du vanadium.

On ne peut pas séparer le vanadium des autres éléments par H^2S ou Am^2S : il est entraîné par les sulfures précipités par H^2S, et Am^2S laisse toujours du vanadium dans les sulfures insol. dans les sulfures alcalins ; c'est ainsi que Am^2S précipite environ les 4/5 du V contenu dans un ferrovanadium à 25 p. 100 de V mis en sol. HCl (G. C.). Il faut donc recourir à des méthodes spéciales de séparations ; on part toujours d'une sol. vanadique.

La méthode au métavanadate d'amm. permet de séparer V^2O^5 en sol. amm. du tungstène et du molybdène.

La méthode au vanadate de baryum permet de séparer V^2O^5 en sol. amm. des métaux alcalins.

Par l'acétate de plomb ou l'azotate uranique en sol excl[t] acétique, à l'ébullition, on peut séparer V^2O^5 des métaux dont les acétates sont stables à chaud (Mn, Zn, Cu, etc.).

Par l'azotate uranique on sépare V^2O^5 de CrO^3.

La séparation d'avec le fer et les alcalino-terreux dans les minerais se fait par fusion avec CO^3Na^2 et nitre, et reprise par l'eau chaude qui dissout VO^3Na et laisse insol. Fe^2O^3, CO^3Ca, etc. On peut aussi faire la séparation en chauffant la sol. sulfurique de Fe et V à l'ébullition, additionnant d'eau oxygénée jusqu'à coloration rouge permanente et précipitant le fer seul par la soude (Wilson, *Rev. Métal.*, **5** *bis*, 712 ; 1908).

Si l'on fait le dosage de V seul en présence du fer, on peut employer la méthode volumétrique de Lindemann (238 *c*) qui n'est pas gênée par la présence du fer amené au préalable au maximum.

L'exemple d'analyse suivant donnera les autres séparations usuelles.

141. Analyse des minéraux du vanadium.

La recherche et le dosage du V dans les minerais de fer et les aciers seront étudiés à propos du fer. On n'indiquera ici comme exemple d'analyse que celle de la vanadinite.

Analyse de la vanadinite. — La vanadinite est un chlorovanadate de plomb avec acide phosphorique et parfois a. arsénique.

On dissout à froid 1 à 2 gr. de minerai pulvérisé dans NO^3H dilué, étend d'eau sans aller jusqu'à précipiter $PbCl^2$, précipite Cl par NO^3Ag et pèse AgCl convenablement purifié (299) pour avoir le poids de Cl.

Dans le filtrat, on précipite l'excès de NO^3Ag par HCl, filtre et concentre la liq. à chaud avec additions répétées d'HCl pour éliminer l'a. nitrique. NO^3H étant chassé, on concentre presque à sec, laisse refroidir et ajoute de l'alcool concentré qui précipite $PbCl^2$: après digestion prolongée, on filtre et recueille $PbCl^2$ où l'on dose Pb.

La sol. alcoolique, verdie par réduction de V^2O^5, contient, outre le vanadium, l'a. phosphorique. On l'évapore à sec en capsule de porcelaine et chauffe avec additions réitérées d'a. azotique pour éliminer HCl. La masse finalement desséchée est additionnée d'un peu d'eau et placée dans une capsule de platine tarée ; on lave la capsule de porcelaine avec de l'amm. diluée qu'on verse dans la capsule de platine. On évapore à sec au bain de sable, puis calcine progressivement jusqu'au rouge : quand la masse est bien fluide et brun foncé, on laisse refroidir et pèse le résidu *p* formé d'a. vanadique et d'a. métaphosphorique PO^3H.

Pour évaluer celui-ci, on fond la masse au rouge avec son poids de CO^3Na^2, reprend par l'eau qui redissout le tout, ajoute Am^2S qui transforme V en sulfosel, et précipite l'a. phosphorique par la mixture magnésienne ; le poids de P^2O^5 ainsi obtenu est transformé par le calcul en PO^3H qu'on retranche de *p* et l'on a ainsi V^2O^5.

S'il y a de l'arsenic, on le précipite par H^2S après élimination du plomb.

TUNGSTÈNE

W = 184,0

Etat naturel et usages. — Les minerais du tungstène sont le *wolfram*, tungstate de Fe et Mn : $WO^3(Fe,Mn)O$, qu'on trouve dans les mêmes terrains que la cassitérite (Limousin, etc.) et la *scheelite*, tungstate de chaux WO^3, CaO (Nouvelle-Zélande, etc.). Le tungstène donne une grande dureté à l'acier, et ses minerais, assez rares, sont très recherchés pour la préparation des *ferro-tungstènes* obtenus par réduction du wolfram au moyen du charbon.

142. Propriétés analytiques des composés du tungstène.

Le tungstène fonctionne comme l'élément hexavalent et donne plusieurs chlorures dont le plus chloré est WCl^6. Il forme plusieurs

oxydes : WO^2 basique, WO^3 acide tungstique, et des oxydes salins intermédiaires. Comme sulfures, on connaît WS^2 et WS^3. Les minerais du tungstène contenant toujours celui-ci à l'état d'a. tungstique, et l'analyse des alliages de tungstène conduisant toujours à WO^3, on n'a à considérer en analyse que l'a. tungstique et les tungstates.

a. **Acide tungstique**. — L'anhydride WO^3 obtenu par calcination des hydrates est une poudre jaune citron, fonçant à chaud, très dense, (d = 5,27 à 7,14), fixe, fondant à 1400°. Il est insol. dans l'eau et les acides concentrés, même bouillants, sol. au rouge dans les alcalis caustiques et les carbonates alcalins en donnant des tungstates alcalins sol. dans l'eau.

Il existe plusieurs hydrates de WO^3, tous à fonction acide. Les tungstates alcalins en sol. traités *à froid* par HCl donnent un pr. gélatineux blanc de WO^3, $2H^2O$, insol. dans les a. sulfurique ou nitrique, jaunissant à la longue ; en sol. étendue, HCl en faible excès laisse subsister WO^3 en sol. pendant un certain temps, puis la sol. devient laiteuse et précipite à la longue.

A l'ébullition, les tungstates alcalins acidifiés par HCl précipitent une poudre jaune amorphe constituant l'hydrate normal WO^3, H^2O, qui se produit toutes les fois qu'on attaque à l'ébullition un tungstate sol. ou insol. (le wolfram p. e.) par un acide ou par l'eau régale bouillante. Cet hydrate jaune est insol. dans tous les acides sauf HF. Il est en revanche fac[t] sol. dans les alcalis et l'ammoniaque : c'est sur cette propriété que sont basées les séparations habituelles.

Ces hydrates calcinés donnent WO^3 anhydre, jaune. Traités par l'a. sulfurique et le zinc, ils sont réduits à l'état de W^2O^5 (oxyde salin WO^2, WO^3) bleu.

b. **Tungstates neutres : WO^3, M^2O.** — Ils se produisent par V. H. ou V. S. en faisant réagir l'acide ou l'anhydride tungstique sur les alcalis ou leurs carbonates, ou par double décomposition entre un tungstate alcalin et un sel ; les tungstates alcalins ou de Mg sont seuls sol. dans l'eau. Les tungstates insol. dans l'eau sont également insol. dans les acides dilués : les acides concentrés les dédoublent en mettant WO^3, H^2O jaune en liberté.

Le tungstate d'ammoniaque qui s'obtient aisément en reprenant par NH^3 le résidu de l'attaque du wolfram par l'E. R. est très sol. ; par évaporation, il perd de l'amm. et donne des cristaux de tungstate acide, qui, calcinés, donnent WO^3 anhydre toujours verdi par l'action

réductrice de l'hydrogène provenant de NH^3, la décomposition du tungstate n'ayant lieu qu'à temp. assez élevée.

Les tungstates alcalins neutres peuvent dissoudre un grand excès d'hydrate tungstique et donner des métatungstates peu stables.

c. **Caractères distinctifs des composés tungstiques.** — C'est généralement par V. H. et en sol. de tungstate alcalin qu'on a à reconnaître le tungstène.

H^2S. — En sol. neutre ou alcaline, coloration jaune ; le sulfosel produit, décomposé par un acide, donne un pr. brun de WS^3 sol. dans Am^2S, et formant fac[t] avec l'eau des sol. colloïdales, précipitées presque complètement par les sels et les acides. En sol. acide, H^2S donne lentement une coloration bleue.

Am^2S. — Agit comme H^2S en sol. alcaline.

HCl, NO^3H, SO^4H^2. — Pr. blanc d'hydrate $WO^3,2H^2O$ un peu sol. dans HCl, insol. dans NO^3H et SO^4H^2, devenant jaune par ébullition et insol. alors dans les trois acides (différence avec MoO^3). Le pr. est toujours sol. dans l'amm.

$BaCl^2$, $CaCl^2$. — Pr. blanc.

Azotate mercureux. — Pr. jaune en liq. neutre ou légèrement alcaline, insol. dans l'amm.

Zn en grenaille et HCl. — Coloration bleue, puis pr. bleu foncé.

Bisulfates alcalins. — WO^3 fondu avec SO^4KH, puis repris par un peu d'eau pour enlever l'excès de bisulfate, donne une masse blanche qui se dissout dans l'eau à l'état de tungstate de K : cette sol. rendue légèrement sulfurique et additionnée de cristaux d'hydroquinone devient violette.

Chalumeau. — Avec le sel de phosphore, on obtient : au F. O. une perle jaune à chaud, incolore à froid ; au F. R. une perle d'un beau bleu à chaud, gris clair à froid. Par addition de SO^4Fe, la perle devient rouge à chaud et à froid, et est décolorée par une parcelle d'étain.

143. Dosage et séparations du tungstène.

Le tungstène est toujours dosé en poids sous forme de WO^3 anhydre après calcination : 100 p. de WO^3 correspondent à 79,31 p. 100 de tungstène.

a. ***Tungstates.*** — Lorsque le W existe à l'état de tungs-

tate sol., il suffit de précipiter à chaud l'a. tungstique par NO^3H et de recueillir, puis calciner le produit qui, après grillage, doit être bien jaune. On peut aussi le précipiter par le nitrate mercureux en excès, en liq. légèrement ammoniacale, laver le pr. avec une sol. de nitrate mercureux et calciner le tungstate mercureux pour avoir WO^3 pur.

Si le tungstate est insol. dans l'eau, mais attaquable par les acides, on traite par l'eau régale, évapore à sec, puis reprend par HCl étendu pour dissoudre les métaux ; le résidu contenant WO^3 est épuisé par l'ammoniaque qui dissout WO^3, et la liq. évaporée à sec, puis calcinée, donne WO^3 anhydre : pour l'obtenir bien jaune, il faut ajouter HCl ou mieux de l'E. R. au tungstate un peu avant qu'il ne soit à sec, de façon à former avec NH^3 de l'NH^4Cl qui se vaporise sans réagir sensiblement sur le WO^3 déjà libéré.

Enfin si les tungstates sont inattaquables (ou diff[t] attaquables) par les acides, on les fond au rouge avec 3 p. 100 de CO^3Na^2 (ou de Na^2O^2) qui transforme WO^3 en tungstate de soude sol. dans l'eau et décomposable par les acides. D'une façon générale, il faut porphyriser et passer au tamis de soie les minéraux du W sous peine d'avoir des parcelles inattaquées.

b. ***Séparation de SiO^2 et WO^3***. — Dans les minéraux, SiO^2 et WO^3 restent généralement ensemble comme résidu du traitement par les acides du produit de l'attaque par les carbonates alcalins : on peut alors les séparer par l'ammoniaque qui dissout WO^3 seul.

Lorsque le mélange de SiO^2 et WO^3 a été calciné, on ne peut plus dissoudre WO^3 par l'amm. ; on peut alors employer différents procédés de séparation :

1° Éliminer SiO^2 seul par HF et quelques gouttes d'a. sulfurique, puis recalcination au rouge : c'est la méthode ordinaire de purification du WO^3 un peu siliceux obtenu dans les analyses de wolfram. On perd ainsi des traces de WO^3 (1/1000 environ).

2° On obtient des résultats plus précis en soumettant le mélange $SiO^2 + WO^3$ à un courant d'H au rouge : W passe à l'état de WO^2. On reprend par l'eau régale qui réoxyde complètement le tungstène, et WO^3, H^2O reformé peut alors être dissous complètement dans l'ammoniaque en laissant la silice comme résidu.

3° On peut aussi traiter le mélange de WO^3 et SiO^2 calciné et pesé par des vapeurs de chloroforme mélangées d'air à 500° (Nicolardot, *C. R.*, **147**, 795 ; 1908) : SiO^2 n'est pas attaqué et reste comme résidu, tandis que W est entièrement volatilisé en oxychlorure. Le même résultat peut être obtenu en traitant le mélange $SiO^2 + WO^3$ ou même le wolfram naturel par un mélange de chlore et de chlorure de soufre, entre 180° et 250° (Bourion, *C. R.*, **146**, 1102 ; 1908). Mais ces méthodes exigent des app. un peu compliqués.

c. ***Séparation de WO^3 d'avec les acides titanique, colombique et tantalique***. — Ce cas se présente dans l'analyse de certains minerais complexes du W. On fait digérer les oxydes non calcinés avec Na^2S qui dissout WO^3 seul. Si les oxydes ont été calcinés, il faut alors fondre le mélange avec 3 p. de S et 3 p. de CO^3Na^2 : W est seul transformé en sulfosel que l'on peut dissoudre par l'eau.

d. Séparation de WO^3 et SnO^2. — Ce cas se présente dans l'analyse des cassitérites tungstènifères. On chauffe au R. V. le minerai porphyrisé dans un courant d'H qui donne $WO^2 + Sn$; on reprend par HCl étendu qui dissout Sn seul et l'on traite par l'E. R., puis l'amm. pour séparer WO^3 de SiO^2.

e. Les exemples suivants d'analyse donneront les autres séparations usuelles.

144. Analyse des minerais de tungstène.

On examinera ici seulement l'analyse des deux principaux minerais : la scheelite et le wolfram ; on verra au fer le dosage du W dans les minerais de fer et les aciers.

a. **Scheelite.** — C'est un tungstate de chaux, avec du quartz et des oxydes de fer et de Mn ; attaquable par les acides NO^3H ou HCl.

On attaque 2 gr. porphyrisés par NO^3H, évapore à sec, maintient 24 h. à 100° et reprend par l'a. nitrique étendu qui dissout toute la chaux avec un peu de Fe et Mn, et laisse insol. WO^3 et le quartz avec Fe^2O^3 et MnO^2. Le résidu insol. est traité par l'E. R. très HCl à l'ébullition, qui dissout Fe et Mn et laisse insol. WO^3 et SiO^2. On lave le résidu à l'eau HCl, puis on le jette sur filtre et lave à l'eau pure : on verse ensuite sur le filtre de l'amm. qui dissout WO^3 et laisse SiO^2 insol. La sol. de tungstate d'amm. est évaporée à sec, puis calcinée au rouge pour WO^3 dans une capsule de platine tarée.
Dans les liq. on dose Fe, Mn et Ca par les méthodes ordinaires.

b. **Wolfram.** — Le wolfram est un tungstate de Fe et Mn avec chaux et silice, quelquefois de la magnésie (plus rarement Sb, Sn, As, Pb, Ni, Co, Au, Cu) ; voici un exemple de composition de wolfram pur provenant de Chanteloube, près de Limoges :

WO^3	75,7
FeO	18,8
MnO	5,0
CaO	0,2
TOTAL	99,7

Pour l'analyse complète, on peut opérer par attaque à l'E. R. du minerai *très finement porphyrisé* et *passé au tamis de soie ;* dans ces conditions, en opérant à chaud, le minerai est aisément et entièrement transformé en acide tungstique jaune hydraté, et les métaux sont dissous. Par contre, si les grains dépassent une certaine grosseur (4 *a*), ils restent indéfiniment intacts. On opère dans une grande fiole pour éviter les pertes par soubresauts ; on y place 1 à 2 gr. de minerai avec peu d'E. R. (4 p. HCl et 1 p. NO^3H) et chauffe presque à l'ébullition, en agitant constamment, pour empêcher WO^3,H^2O

formé d'adhérer au minerai non attaqué, et renouvelant fréquemment l'E. R. par décantation, en recueillant le liquide qu'on étend d'eau et filtre : il reste ainsi sur filtre (et en partie dans le ballon) WO^3, H^2O et le quartz qu'on lave bien à l'eau bouillante, et l'on a en dissolution tous les métaux du minerai. On verse de l'ammoniaque chaude dans le ballon pour dissoudre le pr. adhérent et fait tout passer sur le filtre en recueillant à part la sol. amm. de WO^3 : il reste sur filtre le quartz formant la gangue du minerai.

La sol. de tungstate d'amm. est évaporée à sec, additionnée d'HCl (143), puis calcinée dans une capsule de platine tarée : on a ainsi WO^3 anhydre ; comme il peut y avoir un peu de silice mélangée, soit que du quartz très fin ait passé à travers le filtre, soit qu'il y ait un peu de silice gélatineuse dissoute dans l'amm. si le minerai contient des silicates, il faut après pesée de WO^3, éliminer la silice par HF et quelques gouttes d'a. sulfurique, dessécher, recalciner et peser WO^3 purifié.
Le filtrat contenant Fe, Mn, Ca, Mg, etc., est analysé comme d'habitude.

Dosage de WO^3 seul. — On peut arriver plus rapidement au dosage de WO^3 seul en attaquant le minerai par V. S. au rouge soit par CO^3Na^2, soit par le bioxyde de sodium. Voici p. e. la marche suivie dans la méthode de Bornträger (*Bull. Soc. Chim.*, (3), **26**,455 ; 1901) au CO^3Na^2 :
On fond 1 gr. de minerai porphyrisé avec 10 gr. de CO^3Na^2, chauffe au rouge pendant 1 h. et reprend la masse refroidie par l'eau bouillante. On filtre pour séparer la liq. du résidu qui contient Fe^2O^3, Mn, CO^3Ca, etc., qu'on peut d'ailleurs analyser comme d'habitude. La liq. contient WO^3, SiO^2 (SnO^2). On en fait un vol. de 250 cmc. et prélève 100 cmc. qu'on verse dans un mélange de 15 cmc. d'a. azotique et 45 cmc. d'HCl concentrés ; on évapore à sec et reprend par une sol. de 100 gr. d'AmCl et 100 gr. d'HCl dans 1 litre d'eau, mélange qui ne dissout pas WO^3. Le résidu insol. filtré et lavé contient WO^3, SiO^2 (SnO^2) ; on le dissout dans de l'amm. chaude qui laisse insol. SiO^2 et SnO^2. Le filtrat est versé dans le mélange des acides nitrique et HCl, et une nouvelle évaporation à sec donne WO^3 pur (143).

GERMANIUM

Ge = 72,5

Etat naturel. — Le germanium est en élément extrêmement rare qui jusqu'à présent n'a été trouvé en qté notable que dans un seul minerai peu abondant, l'*argyrodite* $3Ag^2S$, GeS^2, à Freiberg.

145. Propriétés analytiques; recherche; dosage.

Comme métal et par ses composés, le germanium ressemble surtout à Sb dont il se rapproche par la formation d'un chlorure volatil $GeCl^4$. Il se rattache au silicium par les propriétés de son fluorure GeF^4 qui est volatil et donne GeF^4, 2HF ainsi qu'un fluogermanate de potassium peu sol. Il donne un oxyde GeO^2 (poudre blanche de d = 4,7) à fonction acide. Par V. H. il donne un sulfure blanc GeS^2 non précipitable par H^2S, mais se formant par addition d'HCl en grand excès aux germanates alcalins saturés d'H^2S, propriété qui le rapproche du groupe du tungstène.
La *recherche qualitative* de Ge dans l'argyrodite se fait en chauffant le minerai en tube bouché : il se produit très facilement un sublimé de GeS^2 anhydre formant dans les parties froides un anneau noir brillant tout à fait semblable à As. Chauffé

sur du charbon au chalumeau, l'argyrodite donne un enduit blanc de GeO^2 comme Sb, sans odeur d'ail (différence avec As).

La *séparation* de Ge d'avec As, Sb et Sn avec lesquels il est associé dans l'argyrodite s'effectue comme il suit :

Le minerai pulvérisé est chauffé au rouge avec son poids d'un mélange à parties égales de soude et de soufre. On reprend la masse refroidie par de l'eau bouillante qui dissout les sulfosels. On neutralise par SO^4H^2 dilué et laisse reposer 12 h. : les sulfures d'As, Sb et Sn se déposent et on les sépare par filtration. On concentre la sol. à un petit vol., ajoute de l'amm. et Am^2S puis un excès d'a. sulfurique ; on sature d'H^2S : GeS^2 précipite. On le lave avec de l'eau acidulée par HCl et saturée d'H^2S, puis avec de l'alcool saturé d'H^2S.

On calcine GeS^2, traite le résidu par l'a. nitrique, évapore à sec et calcine fortement pour avoir finalement GeO^2 pur.

MOLYBDÈNE

Mo = 96,0

Etat naturel ; usages. — Le principal minerai de molybdène est le sulfure MoS^2 ou *molybdénite* qui se rencontre surtout dans les gneiss à pyrite de cuivre (Suède), les granulites stannifères (Autriche) et les syénites zirconiennes. On le trouve en moindre qté à l'état de molybdate de plomb MoO^3, PbO ou *wulfénite* dans les produits d'oxydation superficielle des mines de galène (Bleiberg), quelquefois à l'état de vanadomolybdate de plomb ou *éozite* (à Leadhill, Ecosse), associé à la cérusite.

Tous ces minerais sont peu abondants et assez recherchés à cause de l'emploi de l'a. molybdique pour le dosage du phosphore, pour la teinture, les couvertes de poterie (tons bleus), enfin pour la fabrication d'aciers spéciaux.

146. Propriétés analytiques des composés du molybdène.

Le molybdène fonctionne comme élément hexavalent et présente, comme Sb, tantôt le caractère de métal dans ses sulfures, tantôt de métalloïde dans ses combinaisons avec l'oxygène, avec lequel il donne un acide stable bibasique, l'a. molybdique MoO^3, H^2O. Il forme des chlorures volatils comme As et Sb.

Les seuls composés à considérer en analyse sont : l'oxyde MoO^3 et l'a. molybdique, les molybdates et les sulfures.

a. **Anhydride et acide molybdique.** — L'anhydride MoO^3 se produit soit par grillage des sulfures, soit par calcination du molybdate d'amm. : c'est une poudre blanche, jaunissant à chaud, fondant et se vaporisant au rouge ; d = 3,5. Elle est fac[t] verdie, puis bleuie à chaud par les corps réducteurs (poussières de l'air, hydrogène, etc.) en donnant des oxydes inférieurs : MoO^2, Mo^2O^3, etc. ; par grillage au R. S. elle redevient jaune.

MoO^3 est un peu sol. dans l'eau (1/570 à froid, un peu plus sol. à

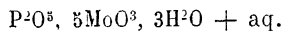
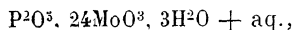
chaud) et acide au tournesol humide. Non calciné, MoO^3 se dissout dans les acides; après calcination, il devient plus diff[t] soluble. Il est sol. dans l'a. tartrique comme Sb^2O^3; se dissout bien dans les alcalis et l'amm. et décompose les carbonates alcalins déjà au-dessous de 100°.

Sa solution dans les alcalis précipite par les acides un hydrate blanc gélatineux de composition mal définie, sol. dans HCl et NO^3H. Il existe une variété cristalline jaune safran d'hydrate défini $MoO^3, 2H^2O$, insol. dans l'a. nitrique, se déposant à la longue des sol. concentrées de MoO^3 dans l'a. nitrique.

L'a. molybdique se dissout fac[t] dans l'a. phosphorique en donnant des acides complexes :

$$P^2O^5, 5MoO^3, 3H^2O + aq.$$

et

$$P^2O^5, 24MoO^3, 3H^2O + aq.,$$

donnant des phosphomolybdates, dont ceux d'NH^4 sont insol. dans l'a. nitrique. MoO^3 donne de même des acides complexes avec les a. arsénique, silicique et oxalique.

b. ***Molybdates***. — L'ac. molybdique forme des molybdates neutres et surtout des molybdates d'acides polymérisés $n[MoO^3, H^2O] - pH^2O$, comme le fait l'a. borique; les plus stables de ces sels sont les heptamolybdates et en particulier celui d'amm. $7\ MoO^3, 3\ Am^2O, 4\ H^2O$ qui est le sel le plus important du molybdène, se déposant en gros cristaux légèrement bleuâtres quand on évapore les sol. ammoniacales de MoO^3. Ce sel est sol. dans l'eau et dans les acides nitrique et HCl. Chauffées, les sol., aqueuses ou nitriques, de molybdate d'amm. déposent de petits cristaux blancs de tétramolybdate d'amm. un peu sol. dans l'eau pure ou azotique, insol. en présence de sels ammoniacaux : c'est une des raisons pour lesquelles le pr. de phosphomolybdate d'amm. peut entraîner des proportions variables de MoO^3 (104 *d*).

c. ***Sulfures de molybdène***. — Mo donne deux sulfures, MoS^2 et MoS^3. MoS^2 se produit en chauffant au rouge le sulfure MoS^3 en creuset de Rose dans un courant d'hydrogène. C'est un corps brun infusible et inaltérable par la chaleur, s'oxydant fac[t] à l'air au rouge en se transformant en MoO^3 volatil.

Le sulfure molybdique MoS^3 se produit très lentement par action de H^2S sur une sol. acide (HCl) de molybdate ou de MoO^3 : H^2S produit d'abord une coloration bleu-verdâtre, puis bientôt un pr. noir brun se

formant lentement. Il faut chauffer et renouveler le courant d'H^2S pour que la liq. se décolore complètement : Mo est alors entièrement précipité à l'état de MoS^3. Ce pr. se dissout en brun très foncé dans les sulfures alcalins, et les acides reprécipitent complètement, surtout à chaud, MoS^3 de ce sulfosel.

La sol. bouillante d'a. oxalique ne dissout pas MoS^3 (différence avec l'étain). Calciné à l'air, MoS^3 se transforme en MoO^3 volatil.

d. **Caractères distinctifs des composés molybdiques.** — On les recherche sur une sol. alcaline ou acide de MoO^3.

H^2S. — En sol. acide (HCl), coloration verdâtre, puis brune, enfin pr. de sulfure brun MoS^3 sol. en brun foncé dans Am^2S. La chaleur favorise le dépôt, toujours très long à se former.

Am^2S. — En sol. alcaline ou amm., coloration jaune à froid, rouge foncé à chaud : les acides précipitent MoS^3 de ce sulfosel surtout à chaud.

$BaCl^2$. — Pr. blanc, sol. dans les acides.

HCl, NO^3H, SO^4H^2. — En sol. alcaline ou neutre, pr. blanc de MoO^3 hydraté sol. dans un excès d'acide.

PO^4Na^2H. — Les molybdates additionnés d'un peu d'amm., puis d'un excès d'a. nitrique, jusqu'à redissolution complète du pr. blanc, et d'une très petite qté de phosphate alcalin, donnent une coloration jaune et, en chauffant, un pr. jaune cristallin de phosphomolybdate d'amm., très sol. dans l'amm. et aussi dans l'a. phosphorique (d'où nécessité de ne mettre que très peu de phosphate). Ce pr. recueilli et lavé se dissout en bleu foncé dans $SnCl^2$ acide.

Eau oxygénée. — Coloration jaune citron dans les sol. alcalines, due à la formation de permolybdate Mo^2O^7, M^2O.

Zn ou Sn, avec HCl. — Coloration successivement bleue, verte, puis brune par formation d'oxydes inférieurs ; dans la sol. brune, la potasse donne un pr. brun de MoO^2, aq.

CySK. — Ce R. versé dans une liq. molybdique acide (HCl) donne une coloration rouge carmin intense en plongeant une lame de zinc dans le liq.

Chalumeau. — Les oxydes ou sulfures de Mo chauffés sur du charbon au F. O. donnent une auréole jaune à chaud, blanche à froid ; au F. R. on obtient Mo métallique grisâtre.

Avec le borax, au F. R., on obtient une perle brun clair à chaud,

brun foncé à froid ; au F. O. une perle incolore, un peu jaune à chaud.

Avec le sel de phosphore, on obtient : au F. R. une perle vert-noirâtre à chaud, verte à froid ; au F. O. une perle claire, verdâtre à chaud.

147. Dosage et séparations du molybdène.

Le molybdène est dosé pondéralement soit à l'état de MoS^2, soit à l'état de MoO^2, soit sous forme de molybdate de plomb MoO^3, PbO :

100 p. de MoS^2 correspondent à 59,95 p. de molybdène ;
— MoO^2 — 75,00 p. de molybdène ;
— MoO^3PbO — 39,23 p. de MoO^3.

On peut aussi le doser volumétriquement. Chaque méthode convient à une liq. déterminée : soit HCl, soit azotique, soit neutre.

a. **Dosages pondéraux**. — ***1° Précipitation à l'etat de sulfure.*** — Quel que soit l'état auquel se trouve Mo dans une liq. acidulée par HCl, il est entièrement précipité par H^2S à l'état de sulfure qu'on peut amener à l'état de MoS^2 exact.

Dans la sol. de MoO^3, la précipitation n'est complète qu'après digestion très prolongée (24 h. au moins), à froid ou à une température tiède, de la sol. saturée d'H^2S ; si l'on se presse trop de filtrer, la liq. claire qui passe est bleuâtre et reprécipite MoS^2 au bout de quelque temps après l'avoir resaturé d'H^2S : on n'est sûr d'avoir précipité tout le molybdène que lorsque le filtrat conservé en fiole bouchée ne fonce plus à la longue.

On recueille le sulfure sur filtre taré, dessèche à 100° et pèse, détache tout ce que l'on peut, calcine ensuite au R. S. en creuset de Rose taré, dans un courant d'H, et obtient ainsi MoS^2 pur (si l'on calcinait le filtre, on risquerait de perdre MoO^3 par volatilisation). S'il y en a trop peu pour opérer ainsi, on recueille le pr. sur un petit filtre non taré, lave et redissout dans une sol. d'Am^2S, qu'on évapore à sec en creuset de Rose taré et chauffe au R. S. dans un courant d'H pour MoS^2.

Cette méthode est très générale, mais la précipitation du sulfure de Mo est fastidieuse, et on n'opère ainsi que pour des séparations. Le plus souvent d'ailleurs, on a le molybdène en liq. de sulfosel alcalin : on le précipite alors par HCl dilué versé goutte à goutte, chauffe doucement pour chasser H^2S et traite comme ci-dessus le sulfure mélangé de soufre. S'il y a beaucoup de sels de K ou Na en sol., MoS^3 en retient par adsorption : on doit alors filtrer, redissoudre MoS^3 par Am^2S et reprécipiter par HCl.

2° Précipitation par l'azotate mercureux. — Si l'on peut avoir MoO^3 en sol nitrique sans autre corps précipitable par NO^3Hg, il est préférable d'employer celui-ci pour précipiter le molybdène.

Mo, en sol. légèrement azotique, précipite en effet complètement par NO^3Hg basique (saturé au contact de Hg en excès) : on obtient un pr. jaune qu'on lave par décantation avec une sol. de nitrate mercureux. On le reçoit sur filtre taré, lave à l'eau pure, sèche à 100° et pèse. On détache ce que l'on peut, pour éviter les pertes par calcination du filtre, et calcine au R. S. en creuset de Rose taré dans un

courant d'H, qui donne MoO^2 exact (chauffer avec une lampe à alcool pour ne pas dépasser le R. S.).

3° *Précipitation par l'acétate de plomb.* — Cette méthode réussit bien avec une sol. contenant un molybdate alcalin pur et neutre.

Il suffit d'ajouter au liq. bouillant un léger excès d'acétate de plomb et de faire bouillir quelques min. : quand le pr est devenu grenu, on filtre, lave, sèche et calcine au R. S. pour obtenir MoO^3, PbO exact.

b. **Dosage volumétrique.** — Si MoO^3 est en sol. HCl avec d'autres métaux ne possédant qu'un seul degré d'oxydation en sol. acide (Mn, Zn, Al, etc.), on peut réduire la sol. par une lame de zinc jusqu'à obtenir une sol. brune, décanter, puis ajouter progressivement à la liq. MnO^4K jusqu'à redécoloration complète (Pisani) : on opère par comparaison avec une sol. HCl de MoO^3 de titre connu ; la méthode est simple, mais peu exacte à cause de la difficulté d'arriver à des sol. de degré d'oxydation bien comparable.

c. **Séparations.** — On peut séparer le molybdène de la plupart des métaux avec lesquels il se rencontre par Am^2S qui redissout MoS^3 : on filtre et reprécipite MoS^3 par HCl étendu. La séparation d'avec le plomb se fait ainsi aisément.

Si Mo est avec de l'étain, les sulfures se séparent ensemble : on peut alors après précipitation des sulfures de Mo et Sn par HCl dilué, séparer les sulfures par l'a. oxalique bouillant aiguisé d'un peu d'HCl ; SnS^2 se redissout seul.

La séparation de Mo et Va se fait en précipitant celui-ci seul par AmCl saturé en liq. amm. (139 *a*) : Mo est ensuite précipité à l'état de sulfure.

La séparation de Mo et W peut être obtenue en se basant sur ce que WO^3 est insol. dans SO^4H^2 concentré, à froid ou à chaud, tandis que MoO^3 y est très sol. ; on peut aussi précipiter Mo seul par H^2S en liq. légèrement HCl avec de l'a. tartrique qui maintient W en sol.

Lorsqu'on a affaire à des minerais sulfurés complexes, le mieux est d'employer la méthode d'attaque des sulfures par Cl au R. S. (85) ; Mo se dégage à l'état de chlorure volatil avec As, Sb, etc.

148. Analyse des minerais de molybdène.

Il n'y a à considérer en pratique que la molybdénite et la wulfénite.

a. **Molybdénite.** — La molybdénite contient MoS^2 souvent très pur,

quelquefois de la pyrite, de la galène, etc., avec du quartz comme gangue.

On détermine le soufre par la méthode du chlore et de la potasse (83) sur 1 gr. : le molybdate de K ne gène pas pour précipiter SO^4H^2 en liq. HCl par $BaCl^2$; il faut seulement éviter d'aller jusqu'a l'ébullition pour ne pas entraîner un peu de MoO^3 avec SO^4Ba.

Mo se dose sur 1 à 2 gr. minerai qu'on attaque par l'E. R.; on étend d'eau, filtre la gangue, neutralise le filtrat par l'amm. puis ajoute un grand excès d'Am^2S qui redissout Mo et laisse insol. Fe, Pb,... s'il y en a. On recherche ces métaux dans ce résidu insol. et dose Mo dans le sulfosel comme ci-dessous (147 *a* 1°).

b. **Wulfénite.** — La wulfénite contient outre le molybdate de plomb, du fer, du calcaire, etc., avec une gangue quartzeuse.

Porphyrisée, elle se dissout bien en général dans l'a. nitrique dilué; après dissolution, on neutralise par l'amm. puis ajoute Am^2S en excès qui précipite Pb, Fe, en redissolvant MoS^3, et l'on retombe sur le cas précédent.

Si le minerai n'est pas attaquable complètement par l'a. azotique, le mieux est de le fondre avec 3 p. de CO^3Na^2 et 3 p. de soufre au rouge, en creuset de porcelaine; on reprend la masse refroidie par l'eau qui dissout le sulfosel de Mo et laisse insol. PbS avec FeS, CO^3Ca, etc.; on est ainsi ramené au cas précédent.

CHAPITRE X

GROUPE DES MÉTAUX ALCALINS

149. Classification et propriétés analytiques générales.

Les métaux dits *alcalins* comprennent le *lithium*, le *sodium*, le *potassium*, le *rubidium*, le *cœsium* et le *thallium*. Ils sont caractérisés par l'ensemble des propriétés suivantes.

Ils forment des hydrates très sol. dans l'eau, à réaction caustique, alcaline par définition, qui donnent avec les acides les plus forts des sels neutres aux réactifs colorés : l'énergie de la base croît avec le poids atomique.

Avec Cl, ils ne donnent qu'un seul chlorure MCl qui les caractérise comme monovalent : seul, le thallium donne deux chlorures TlCl et $TlCl^3$.

Au point de vue de leur groupement d'après les caractères analytiques, le potassium, le rubidium et le cœsium forment un groupe absolument homogène de corps à propriétés identiques, dont la séparation exacte est par suite impossible ; elle ne peut être faite qu'en se basant sur des différences de solubilité, d'ailleurs peu tranchées, de certains sels ; Rb et Cs étant extrêmement rares, cela n'a pratiquement aucune importance dans les analyses. Ces trois métaux ont la propriété, comme l'ammonium (94 *b*), de donner avec l'acide chloroplatinique $PtCl^6H^2$ des chloroplatinates cristallins jaunes, anhydres, cristallisant en octaèdres cubiques, très peu sol. dans l'eau et encore moins dans l'alcool, utilisés pour leur dosage pondéral.

Le sodium et le lithium forment des chloroplatinates hydratés, très sol. dans l'eau et l'alcool, et peuvent être ainsi séparés assez exactement des précédents.

Les composés du sodium sont, presque sans exception, très solubles, en sorte qu'on ne peut le doser que par différence, ou en l'amenant à l'état de sel pur qui est ensuite calciné. Le seul sel insol. qu'il forme est le fluosilicate, mais le potassium en forme un également insol., et

c'est au surplus un pr. trop gélatineux pour qu'il puisse être lavé et par suite utilisé quant[t].

Le lithium s'écarte notablement des autres métaux alcalins par plusieurs propriétés qui le rapprochent en revanche beaucoup du magnésium. Comme celui-ci, il forme un chlorure déliquescent, très sol. dans l'alcool absolu, et partiellement décomposé par la calcination en oxyde et acide qui se volatilise. La sol. de ce chlorure dans l'alcool absolu éthéré permet de le séparer assez exactement de K et Na, dont les chlorures sont au contraire insol. dans l'alcool. Li forme comme Mg des phosphates et fluorures très peu sol. qui permettent aussi de le séparer de K et Na; de son côté Mg forme comme Li un chloroplatinate hydraté très sol. : le lithium forme donc une transition exacte entre le groupe des métaux alcalins et celui des métaux alcalino-terreux.

Le thallium, par plusieurs de ses propriétés, se rattache beaucoup plus au plomb qu'aux métaux alcalins. Il forme, il est vrai, un oxyde très sol. et très alcalin, dégageant $13^{cal.},7$ en se combinant avec 1 éq. d'acide fort dissous, et donne comme K un chloroplatinate anhydre insol. ; mais son protochlorure et son iodure sont à peu près insol. dans l'eau comme ceux de plomb, et ses sels de protoxyde sont pr. en noir par H^2S en liq. acétique ; enfin le zinc le précipite de ses sol. sous forme de lamelles cristallines noires semblables au plomb. De plus, il forme deux séries de sels dans lesquelles il fonctionne soit comme monovalent, soit comme trivalent.

Tous les métaux alcalins colorent fortement les flammes et ces colorations sont souvent le meilleur moyen de les reconnaître qualit[t], surtout avec le spectroscope.

POTASSIUM

K = 39.10

Etat naturel. — Le potassium existe à l'état de chlorure ou de sulfate dans l'eau de mer et dans beaucoup d'eaux minérales, dans le gisement de Stassfürt à l'état de *carnallite* KCl, $MgCl^2$, $6H^2O$ et d'autres sels multiples, à l'état de nitrate dans les matériaux salpêtrés; enfin à l'état de silicate complexe dans les roches feldspathiques et notamment dans les granits sous forme d'*orthose* $6SiO^2$, Al^2O^3, K^2O, dont la décomposition sous les influences atmosphériques est l'origine des sels de potassium contenus dans le sol et assimilés par les végétaux.

150. Propriétés analytiques des composés du potassium.

Les sels de potassium sont incolores, souvent anhydres ; parmi les sels le plus employés comme réactifs, les nitrate, chlorure et sulfate

sont inaltérables à l'air tandis que la potasse caustique, les cyanure, sulfocyanure, sulfure et carbonate sont déliquescents. Les sels de K sont généralement sol. dans l'eau et insol. dans l'alcool (sauf KOH qui est sol. dans l'alcool même absolu).

Les sels de K sont plus ou moins volatils à haute temp. quand les acides sont volatils : KOH et KCl sont volatils au rouge vif, le sulfate, au rouge blanc; CO^3K^2 est à peine volatil au rouge blanc.

Caractères distinctifs des sels de potassium. — Les acides forts, l'hydrogène sulfuré, Am^2S, les phosphates, la baryte, etc., sont sans action.

$PtCl^4$. — En sol. neutres ou acides, de préférence HCl, suffisamment concentrées, pr. jaune, lourd et cristallin de chloroplatinate $PtCl^6K^2$ se formant lentement si les sol. sont étendues; le pr. est sol. dans une grande qté d'eau froide, beaucoup plus sol. dans l'eau bouillante, presque insol. dans l'alcool. Si les dissolutions sont étendues, il faut concentrer presque à sec la sol. additionnée de $PtCl^4$ et ajouter de l'alcool. S'il y a des acides libres : azotique, sulfurique, phosphorique, borique, etc., le pr. est empêché en liq. très étendues ; on doit les saturer d'abord par CO^3Na^2 et ajouter HCl avant de concentrer.

La forme cristalline très accusée de $PtCl^6K^2$ (octaèdre régulier et cristallites développés suivant les arêtes du cube) en fait un bon caractère microchimique.

Acide tartrique. — L'a. tartrique, et encore mieux le tartrate monosodique, donne en sol. neutre un pr. blanc grenu cristallin de bitartrate de potassium $C^4H^4O^6KH$, immédiat en sol. concentrée, lent en sol. étendue, rien en sol. très diluée. Il y a fac[t] formation de liq. sursaturées et pour faire cesser la sursaturation il faut frotter avec une baguette de verre ou mettre un germe cristallin, p. e. une parcelle d'un mélange intime de 1 gr. de bitartrate de K avec 100 gr. de nitrate de soude : s'il y a disparition immédiate de la parcelle, il n'y a pas de potassium.

Acide fluosilicique. — Pr. opalin gélatineux à peine visible de SiF^6K^2; l'alcool favorise le dépôt.

Acide perchlorique. — Pr. blanc immédiat en liq. concentrée de ClO^4K, insol. dans l'alcool ; rien en liq. étendue.

Acide picrique. — Pr. jaune cristallin de picrate de K ; rien en liq. étendue.

Hyposulfite de Na et nitrate de Bi. — Les sels de K traités en sol. concentrée et neutre par une sol. d'hyposulfite de soude (ou mieux de chaux), puis par une sol. aussi peu acide que possible de nitrate de Bi, donnent une liq. jaune contenant le sel : $Bi^2O^3, 3K^2O, 6S^2O^2 + 2H^2O$ qui précipite complètement en jaune par l'alcool, surtout en agitant (A. Carnot).

Bec Bunsen. — Une boucle de fil de platine avec un sel de K placée dans la zone de fusion donne une coloration lilas.

Tous les sels de K donnent la coloration, mais avec KCl et NO^3K elle disparaît vite : c'est le sulfate qui est préférable : il donne une coloration moins vive que ceux-ci, mais plus durable (on doit tremper d'abord la boucle dans SO^4H^2, puis dans le sel de K desséché, sécher au bord de la flamme, puis introduire dans la zone de fusion). Avec les silicates et les autres composés diff[t] volatils, il faut mélanger l'essai avec du gypse.

La couleur jaune du sodium masque la coloration assez pâle du potassium : on l'élimine en examinant la flamme à travers un prisme d'indigo qui, même sous une forte épaisseur, laisse passer les radiations violettes du potassium et absorbe les radiations jaunes du sodium ; la coloration du K est même avivée par l'indigo, en devenant plus rougeâtre.

Au spectroscope on obtient deux raies doubles caractéristiques dont l'une, très brillante, dans le rouge et l'autre dans le bleu :

DANS LE ROUGE	DANS LE BLEU
$\lambda = \begin{cases} 769{,}9\,!!! \\ 766{,}5 \end{cases}$	$\lambda = \begin{cases} 404{,}7 \\ 404{,}4 \end{cases}$

Sels de potassium employés comme réactifs. — On emploie comme réactifs un grand nombre de sels de K, dont il a été déjà parlé à propos des acides. En ce qui concerne la potasse, on trouve dans le commerce de la potasse dite *à la chaux*, qui ne peut pas servir pour les analyses à cause de ses nombreuses impuretés (sulfates, chlorures, silicates, alumine, fer, etc.) et de la potasse dite *à l'alcool* qui est assez pure et ne contient guère comme impuretés que CO^3K^2 qui ne gène pas, avec des traces d'alumine. On reconnaît celle-ci à ce que, en traitant un poids assez fort par HCl, puis évaporant à sec, reprenant par de l'eau légèrement HCl, et ajoutant de l'amm. en excès, on obtient un pr. d'alumine. Si la sol. du résidu est bien limpide et ne précipite pas par l'amm., la potasse peut servir à la recherche de l'Al ; sinon, pour des recherches précises tout au moins, il faut préparer de la potasse exempte d'alumine, au moyen de SO^4K^2 pur et de baryte pure. Pour 9 p. de SO^4K^2, il faut 16 p. d'hydrate de Ba en cristaux qu'on fait réagir en sol. bouillante ; on laisse déposer à chaud SO^4Ba, puis décante le liq. clair qu'on évapore à sec dans une capsule d'argent : il reste un peu de SO^4K^2 en excès qu'on laisse insol. en reprenant la masse par très peu d'eau.

151. Dosage et séparations du potassium.

En dehors des dosages alcalimétriques déjà vus (39 *c*) et qui permettent d'apprécier très exactement la potasse à l'état d'alcali libre, on peut doser pondéralement le potassium de deux manières :

1° S'il est seul dans une liq. ou seulement avec des sels ammoniacaux, on l'amène suivant les cas à l'état de *sulfate*, *d'azotate* ou de *chlorure* qu'on évapore à sec, puis on calcine à une temp. convenable pour avoir le sel pur. C'est l'azotate qui s'obtient le plus pur et qu'on doit préférer quand il est possible de doser le K sous cette forme.

S'il y a des sels amm. ils sont éliminés par la calcination : si l'on dose a l'état de sulfate, comme SO^4Am^2 se décompose diff[t] au rouge, le mieux est de détruire au préalable les sels amm. par ébullition avec de l'E. R. faible.

2° Si K est mélangé avec d'autres métaux alcalins ou du Mg, on précipite K seul par des réactifs donnant des sels de potassium aussi insol. que possible : acide perchlorique, acide picrique, chlorure de platine, etc. De ces méthodes, c'est celle au $PtCl^4$ qui est la meilleure, à cause de l'insolubilité plus grande du pr. obtenu, mais elle exige un réactif très coûteux, aussi emploie-t-on fréquemment les autres précipités, surtout celui de perchlorate. Nous décrirons seulement la méthode au $PtCl^4$ donnant $PtCl^6K^2$ qui est pesé tel quel ou transformé en platine métallique, et la méthode à l'acide perchlorique donnant ClO^4K.

Les coefficients d'analyse sont les suivants :

	K	K^2O
100 p. KCl contiennent	52,44	63,17
— NO^3K —	38,67	46,48
— SO^4K^2 —	44,87	54,05
— ClO^4K —	28,22	33,99
— $PtCl^6K^2$ —	16,09	19,38
— Pt correspondant.	40,06	48,26

Il n'y a pas de méthode volumétrique à recommander.

a. **Dosage à l'état de sulfate de potasse.** — On l'emploie de préférence si l'on a des sels de K à acides énergiques volatils mélangés, ne permettant pas d'avoir un sel unique par évaporation (chlorures et azotates, etc.).

Si l'on a une sol. neutre de SO^4K^2, il n'y a qu'à l'évaporer à sec et on porte au rouge très progressivement, pour éviter les pertes par décrépitation et projection, en capsule de platine tarée : on obtient ainsi SO^4K^2 exactement.

Si l'on a dû ajouter SO^4H^2 en excès pour chasser d'autres acides volatils, on obtient par évaporation du bisulfate qu'il faut décomposer par la chaleur après avoir expulsé les dernières fumées blanches. Pour cela on chauffe au R. S. en creuset de platine couvert sur une lampe à gaz, on élève progressivement la temp.

jusqu'au rouge, puis découvre le creuset, laisse refroidir, projette quelques cristaux de carbonate d'amm., referme et chauffe de nouveau au rouge, et répète plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que le sel devienne solide au rouge naissant, temp. à laquelle le bisulfate est liquide ; on expulse ainsi fact tout l'excès d'a. sulfurique dans l'atmosphère de CO^3Am^2.

b. **Dosage à l'état de nitrate de potasse.** — Cette méthode convient bien au dosage de la potasse libre ou combinée avec des acides très faibles que l'a. nitrique peut expulser complètement (p.e. sels de K à acides organiques transformés en carbonates par calcination).

Le nitrate formé par addition d'a. azotique en excès doit être chauffé jusqu'au R. S en capsule de porcelaine tarée de façon à obtenir une fusion tranquille sans décomposition. Les résultats sont très exacts ; il n'y a aucune difficulté pour la calcination, sauf qu'il ne faut pas dépasser le R. S. sous peine d'obtenir de l'azotite.

c. **Dosage à l'état de chlorure de potassium.** — Ce mode de dosage s'emploie pour les sels à acide volatil que l'a. nitrique décomposerait (H^2S p.e.).

On opère, comme pour le sulfate, en creuset fermé, en chauffant très progressivement, pour éviter l'entraînement du chlorure par les vapeurs ; il ne faut pas dépasser le R. S., KCl étant volatil au rouge.

d. **Dosage à l'état de perchlorate de potassium** (méthode de Schlœsing et Wense, Fres., p. 234). — La sol. ne doit contenir que des chlorures ou azotates alcalins neutres (sans sulfate à cause de l'insol. de SO^4Na^2 dans l'alcool) ; elle peut contenir à la rigueur un peu d'a. phosphorique.

La sol. concentrée à un très petit vol. et placée dans une capsule de porcelaine à fond plat, est additionnée d'un léger excès de sol. d'a. perchlorique (1gr,65 de ClO^4H suffit pour 1 gr. de chlorures alcalins), et évaporée à chaud en agitant continuellement jusqu'à expulsion totale des acides nitrique ou HCl et dégagement de vapeurs lourdes d'a. perchlorique. On laisse refroidir, ajoute un peu d'eau chaude et évapore de nouveau à chaud en remplaçant de temps en temps l'a. perchlorique volatilisé. Le résidu étant concentré à sirop et refroidi, on ajoute en plusieurs fois 20 cmc. d'alcool à 97° en brassant fortement le dépôt avec une baguette de verre. On décante sur petit filtre, redissout le pr. avec un peu d'eau chaude additionnée d'a. perchlorique, reconcentre à sirop dans la capsule et reprécipite par un peu d'alcool, puis jette le tout sur le filtre en se servant de l'alcool de lavage pour expulser le pr. de la capsule, achève de laver avec quelques cmc. d'alcool à 97° et redissout par un peu d'eau chaude en recevant dans une capsule de porcelaine tarée : on évapore à sec, chauffe quelque temps à 150°, refroidit et pèse ClO^4K.

Si la liq. contenait des sulfates, on les éliminerait par $BaCl^2$ en excès aussi faible que possible ; il n'est pas nécessaire d'éliminer celui-ci pour appliquer la méthode, le perchlorate de Ba étant sol. dans l'eau et l'alcool, comme ceux de Na, Li et Mg.

e. **Dosage à l'état de chloroplatinate de potassium.** — Ce sel est sol. dans 1 100 p. d'eau froide, 20 p. d'eau bouillante et 12 000 p. d'alcool absolu. Il faut donc précipiter le K dans de très petits volumes, et

laver avec le moins possible d'alcool de lavage. Le pr. de $PtCl^6K^2$ est très hygrométrique et retient encore de l'eau à 110° ; sa décomposition complète s'obtient diff[t] même au R.V., mieux dans un courant d'H au R.S. seulement.

La pr. du potassium par $PtCl^4$ doit se faire en liq. concentrée de chlorures ne contenant pas de sels amm. ni d'a. oxalique, dont on se débarrasse au besoin par calcination préalable au R. S. La liq. peut contenir Na, Li, Mg, Ca que $PtCl^4$ ne précipite pas.

S'il y a d'autres acides que HCl (p. e. NO^3H, PO^4H^3, etc.) on ajoute HCl à la sol. Dans tous les cas, on évapore presque à sec, reprend par une petite qté d'eau, ajoute à la sol. qui doit être limpide une sol. concentrée et neutre de $PtCl^4$ en excès, évapore à consistance sirupeuse dans une capsule de porcelaine sur B.M., laisse refroidir, ajoute de l'alcool à 90°, ou mieux un mélange de 3/4 d'alcool à 90° et 1/4 d'éther, et abandonne 12 h. au moins à froid sous une cloche pour éviter l'évaporation de l'alcool et de l'éther. Le liq. surnageant doit rester bien jaune : il faut assez de $PtCl^4$ non seulement pour précipiter KCl, mais encore pour maintenir en sol. le chlorure de sodium, dont le chloroplatinate est sol. dans l'alcool tandis que NaCl y est presque insol. : pour être sûr que $PtCl^4$ est en qté suffisante, on doit employer 1gr,7 de Pt sous forme de $PtCl^4$ par gramme du mélange de KCl + NaCl.

On décante sur un petit filtre taré, lave le pr. avec de l'alcool, ou mieux avec de l'alcool éthéré, dessèche à 130°, laisse refroidir dans l'exsiccateur et pèse. Il faut vérifier à la loupe, après pesée, si le pr. ne contient pas de parcelles blanches de NaCl : s'il y en a, on doit reprendre par un peu d'eau chaude et recommencer le traitement (excès de $PtCl^4$, alcool, etc.).

Il faut, bien entendu, opérer à l'abri des vapeurs ammoniacales qui précipiteraient $PtCl^6Am^2$.

Comme contrôle, il est bon de calciner le chloroplatinate dans un creuset de porcelaine au R. V., ou mieux au R. S. en creuset de Rose dans un courant d'H, pour avoir KCl + Pt : on lave par décantation le KCl et on pèse Pt.

Si le mélange de chlorures contient des acides fixes que l'évaporation à sec avec HCl n'élimine pas (a. sulfurique, phosphorique, borique, etc.) et qu'on ne veuille doser dans la liq. que le K, on peut encore le précipiter par $PtCl^4$ à condition qu'il y ait seulement des traces de ces acides par rapport à KCl : on doit alors, après évaporation à sec avec HCl, redissoudre par un peu d'HCl dilué, ajouter $PtCl^4$ puis un très grand excès d'alcool.

Pour obvier au cas où il y aurait des sels insol. dans l'alcool, entraînés avec $PtCl^6K^2$ (sulfates, p. e.), on doit transformer $PtCl^6K^2$ en platine et KCl, en le calcinant avec 1 gr. d'a. oxalique : on obtient ainsi des grains de platine faciles à laver par décantation avec HCl étendu qui dissout les sulfates, etc. et ne laisse que le platine.

S'il y a des dosages à poursuivre dans la liq. (Na p. e), il faut une liq. excl[t] HCl, et on doit se débarrasser des autres acides comme on l'indiquera à la séparation de K et Na (156).

f. **Séparations.** — Elles seront examinées à la suite des autres métaux alcalins (156 et 160).

RUBIDIUM ET CŒSIUM

Rb = 85,45 Cs = 132,81

Etat naturel. — Le rubidium et le cœsium existent, associés au potassium et au lithium, dans un grand nombre d'eaux minérales et de minéraux (lépidolithe p. e.), mais toujours en qté infinitésimale.

152. Recherche du rubidium et du cœsium.

Il n'existe aucune méthode de dosage ni de séparation précise de Rb et Cs : on les sépare approximativement en se basant sur la différence de solubilité des chloroplatinates dans l'eau : celui de Rb est environ dix fois moins sol. que celui de K, et ceux de Cs (et aussi de thallium) le sont encore moins.

C'est par le spectroscope qu'on fait leur recherche qualitative sur le résidu de l'évaporation d'un grand vol. d'eau (10 lit. d'eaux minérales au moins en contenant). On traite la sol. du résidu successivement par H^2S, Am^2S et CO^3Am^2 : il ne reste plus que Li, Na et K avec Rb et Cs. On évapore à sec et calcine pour chasser les sels amm., reprend par HCl et recalcine, puis dissout dans l'eau les chlorures et précipite Li par le phosphate d'amm.: on élimine l'a. phosphorique en excès par Fe^2Cl^6 puis NH^3 et recalcine : enfin, la sol. contenant seulement K et Na avec Rb et Cs est traitée par $PtCl^4$ et l'alcool.

On traite le pr. par de petites qtés d'eau bouillante pour éliminer $PtCl^6K^2$. Le résidu est calciné au R. S. dans un courant d'H, puis repris par l'alcool bouillant qui dissout les chlorures de Rb et Cs ; le thallium, s'il y en a, reste dans le résidu. On cherche au spectroscope Rb et Cs dans la sol. alcoolique, et Tl dans le résidu. Rb et Cs donnent les raies caractéristiques suivantes :

RUBIDIUM		COESIUM	
λ = 780,0	dans le rouge.	λ = 459,7 !!	dans le bleu.
629,8	— l'orangé.	456,5 !!!	
421,6 !!	— violet.		
420,2 !!!			

Au bec Bunsen, Rb et Cs colorent la flamme en violet pâle comme le potassium.

THALLIUM

Tl = 204,0

Etat naturel. — Le thallium existe dans quelques eaux minérales associé à Rb et Cs, dans le gisement de Stassfurt, et surtout dans certaines pyrites ou blendes (Belgique, Alais, Espagne, Bolivie). Lorsque les pyrites thallifères sont employées à la fabrication de l'a. sulfurique, le thallium est volatilisé et va se condenser avec les produits solides entraînés dans une chambre placée en avant des chambres de plomb, pour retenir ces produits d'où l'on extrait le thallium. Les pyrites les plus thallifères n'en contiennent pas plus de 1/100 000.

153. Propriétés analtyiques et dosage du thallium.

Tl forme deux séries de combinaisons dans lesquelles il fonctionne tantôt comme monovalent (TlCl), tantôt comme trivalent ($TlCl^3$) ; les combinaisons thalliques sont instables et tendent à passer à l'état de sels thalleux. Les sels thalleux sont très analogues aux sels de plomb.

Avec les principaux réactifs, les sels thalleux donnent les caractères suivants :

KOH, CO^3Na^2. — Rien.

H^2S. — Pr. noir incomplet avec les sels neutres ou faiblement acides; rien en sol. fortement acidulées par des acides forts.

Am^2S. — Pr. noir complet, insol dans un excès de R.

HCl. — Pr. blanc insol. dans l'amm. ou dans HCl étendu; sol. dans l'eau bouillante.

KI. — Pr. jaune clair, presque insol. dans l'eau, moins sol. encore avec un léger excès de KI.

MnO^4K. — Est décoloré par suite de la peroxydation du sel thalleux.

Bec Bunsen. — Coloration vert intense de la flamme. Au spectroscope, un composé quelconque de Tl donne une raie très brillante dans le vert :

$$\lambda = 535{,}1 \text{ !!!!}$$

Les sels thalliques sont insol. dans l'eau qui les dissocie instantanément en acide libre et peroxyde de thallium brun.

Pour la séparation du thallium, on utilise suivant les cas les propriétés suivantes : solubilité de son sulfure dans les acides forts concentrés, insolubilité de son sulfure dans Am^2S, solubilité dans l'eau de son carbonate (difference avec Pb). Lorsqu'on l'a amené à être seul avec les métaux alcalins, on le précipite par KI.

Si Tl est au maximum, on le réduit par SO^2.

On l'extrait des boues thallifères, par épuisement avec SO^4H^2 qui dissout Tl, Cd, Zn avec un peu de plomb ; on précipite Tl de la sol. de sulfate par des lames de zinc (Cd précipite aussi avec un peu de Pb). On reprend par l'a. sulfurique étendu qui dissout seulement Tl et Cd qu'on sépare par KI qui précipite Tl seul.

SODIUM

Na = 23,00

Etat naturel. — Le sodium existe à l'état de chlorure dans l'eau de mer, les bancs de sel gemme, et à l'état de sel oxygéné dans de nombreux minéraux : feldspath où il est associé au potassium, carbonate de soude naturel (natron, trona), sulfate de soude naturel (Espagne), etc.

154. Propriétés analytiques des composés du sodium.

Les sels de sodium sont incolores, encore plus généralement sol. dans l'eau que les sels de K, un peu moins volatils que ceux-ci à haute temp. La plupart des sels de soude sont insol. ou très peu sol. dans l'alcool comme ceux de K ; le choroplatinate est assez sol. dans l'alcool (30 gr. par litre d'alcool à 90°).

Caractères distinctifs des sels de sodium. — Les caractères des sels de Na sont presque tous négatifs.

Acide fluosilicique. — Pr. blanc floconneux, non opalescent, en sol. neutre ou basique, sol. dans un excès de R. et dans les acides.

Pyroantimoniate de potassium. — Ce réactif (304) donne un pr. blanc cristallin de composition Sb^2O^7, Na^2H^2 + aq. en liq. neutre ou mieux alcaline ; en liq. acide on aurait un pr. d'a. antimonique. La liq.

ne doit contenir que des alcalis pour que l'essai soit concluant, les autres métaux donnant en général un pr. ; si la liq. est étendue, il n'y a pas de pr.

Bec Bunsen. — Coloration jaune intense ; au spectroscope un composé quelconque de sodium donne une raie très brillante double (raie D du spectre) dans le jaune :

$$\lambda = \left\{ \begin{matrix} 589{,}5 \\ 588{,}9 \end{matrix} \right\} \text{!!!}$$

Avec les silicates, la coloration de la flamme ne se manifeste qu'après avoir chauffé quelque temps ; on l'accélère en mélangeant l'essai avec du gypse. La présence du potassium ne gène pas ; le calcium masque un peu la coloration de Na. L'indigo et le verre bleu de cobalt absorbent complètement la couleur jaune du sodium.

La coloration jaune du bec Bunsen par Na, surtout examiné au spectroscope, est en somme le caractère le plus net du sodium; il est même trop sensible parce que les poussières de l'air contiennent généralement des cristaux de sel de soude et qu'il est à peu près impossible d'observer le spectre d'une flamme de bec Bunsen qui ne donne spontanément la raie du sodium.

Sels de sodium employés comme réactifs. — Mêmes observations que pour le potassium (150).

155. Dosage du sodium.

En outre des dosages alcalimétriques s'appliquant à la soude à l'état d'alcali caustique, on dose pondéralement le sodium à l'état de sel en le transformant, comme le potassium et dans les mêmes circonstances en chlorure, azotate ou sulfate, et aussi en carbonate ; ils contiennent :

	Na	Na^2O
100 p. NaCl.	39,34	53,03
— NO^3Na.	27,06	36,47
— SO^4Na^2.	32,38	43,64
— CO^3Na^2.	43,40	58,49

Dans les dosages à l'état de chlorure, azotate ou sulfate, on opère exactement comme pour le potassium (151); le dosage à l'état de chlorure est plus précis pour Na que pour K, parce que NaCl est beaucoup moins volatil que KCl. Pour le sulfate, on n'a pas à craindre des pertes par décrépitation avec SO^4Na^2.

Dosage à l'état de CO^3Na^2. — Si l'on a ce sel insol., il suffit d'évaporer à sec, chauffer au rouge et peser : les résultats sont très exacts. Si l'on

a une sol. de soude caustique, on ajoute CO^3Am^2 en excès, évapore doucement et chauffe le résidu au rouge.

156. Séparation du sodium et du potassium.

On ne considérera pour le moment que la séparation de Na et K qui se présente très fréquemment dans les analyses minérales, les deux métaux alcalins étant presque toujours associés dans les minéraux contenant des alcalis, comme les feldspaths.

Cette séparation se fait, soit directement au moyen de l'a. perchlorique ou de $PtCl^4$, soit par voie indirecte, p.e. en pesant les deux corps à l'état de chlorures, puis dosant le chlore dans le mélange, ce qui donne 2 équations d'où l'on tire les deux inconnues K et Na.

a. **Séparation par l'a. perchlorique.** — On opère exactement comme il a été indiqué ci-dessus (151 *d*) en partant d'un poids déterminé des deux chlorures (ou nitrates) ; si K et Na sont à l'état de sulfates on en prend un poids connu que l'on transforme en chlorures par $BaCl^2$ ainsi qu'il a été dit (151 *d*). Connaissant le poids des deux sels et celui du K par le poids de perchlorate, on en déduit Na ; il n'y a pas avantage à évaporer à sec et calciner le filtrat sodique avec a. perchlorique en excès, le perchlorate de soude ne se décomposant qu'à une temp. où NaCl commence à se volatiliser.

b. **Séparation par $PtCl^4$.** — La condition essentielle pour cette méthode est que la sol. des sels de K et Na soit exclusivement HCl, sans acide fixe : sulfurique, phosphorique, etc.

Si la liq. ne contient que des acides volatils (a. nitrique p. e.), on la rend exclusivement HCl par évaporations à sec, répétées cinq ou six fois, sans faire bouillir, avec HCl en excès ajouté chaque fois.

Si la liq. est sulfurique (cas très fréquent dans le dosage des alcalis des silicates après attaque à HF et SO^4H^2), on commence par éliminer les autres acides volatils par calcination après addition, au besoin, d'a. sulfurique en excès, et on pèse les sulfates neutres obtenus comme dans le dosage de K à l'état de SO^4K^2 (151 *a*). Après quoi on dissout les sulfates dans l'eau, ajoute de l'acétate de plomb en très léger excès, puis un peu d'alcool (moitié au plus du vol. de la liq.) pour rendre SO^4Pb bien insol. On laisse digérer et filtre SO^4Pb, puis on précipite l'excès de Pb par H^2S, filtre PbS, additionne le filtrat d'un excès d'HCl et évapore à sec ; on n'a plus ainsi que des chlorures (L. Smith).

Si la liq. contient de l'a. phosphorique, on s'en débarrasse par addition de Fe^2Cl^6 et amm. en excès à l'ébullition (22 *g*) ; le filtrat est ensuite évaporé à sec puis légèrement calciné pour éliminer AmCl.

L'a. borique peut être chassé fact par HF et SO^4H^2, et ce dernier est ensuite éliminé comme ci-dessus.

On aboutit ainsi finalement à une liq. excl[t] HCl, ne contenant que KCl et NaCl, qu'on évapore à sec et calcine au R. S. pour avoir le poids exact des chlorures (151 *c*). On reprend par l'eau et précipite K par $PtCl^4$ (151 *e*) ; on en déduit le poids de KCl, d'où l'on a NaCl par différence.

Comme vérification, on peut obtenir directement les poids de KCl et NaCl. KCl s'obtient en chauffant au R. S. le chloroplatinate et les cendres du filtre en creuset de Rose avec courant d'H, puis reprenant par l'eau qui donne une sol. de KCl qu'on calcine et pèse ou dose volumétriquement par NO^3Ag (55 *b*). NaCl s'obtient en évaporant à sec le filtrat contenant NaCl avec $PtCl^4$ en excès, qu'on décompose encore en creuset de Rose avec courant d'H; le résidu repris par l'eau donne une sol. de NaCl que l'on dose de même soit en poids comme NaCl (155), soit volumétriquement (55 *b*).

c. **Séparation indirecte du potassium et du sodium.** — On peut opérer de plusieurs manières :

1° Si la sol. initiale est excl[t] HCl, on évapore à sec et pèse le mélange des chlorures ; soit p ce poids. On le transforme en sulfates ; soit P leur poids. Si l'on appelle x le poids de KCl, et y celui de NaCl, on a ainsi, en se basant sur les poids moléculaires des chlorures et sulfates de K et Na, deux équations d'où l'on tire :

$$x = 26,185\ p - 21,552\ P \quad \text{et} \quad y = 21,552\ P - 25,185\ p.$$

2° Si la sol. initiale est excl[t] sulfurique, on peut, étant donné le poids P des sulfates, y doser l'acide sulfurique et, connaissant le poids p d'SO^3, établir de même deux équations entre les poids x de SO^4K^2 et y de SO^4Na^2 et tirer :

$$x = 5,414\ P - 9,606\ p ; \qquad y = 9,606\ p - 4,414\ P.$$

3° Enfin on peut, étant donné le poids P des chlorures, y doser le chlore et, connaissant le poids p de Cl, établir entre les poids x de KCl et y de NaCl, deux équations d'où l'on tire :

$$x = 4,626\ P - 7,634\ p ; \qquad y = 7,634\ p - 3,626\ P.$$

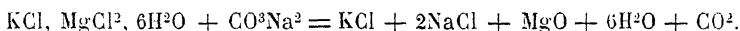
C'est évidemment cette dernière méthode qui donne les résultats les plus précis, les coefficients par lesquels on doit multiplier P et p étant les plus petits ; la seconde méthode est encore admissible, mais la première est à rejeter, les erreurs de pesée étant amplifiées énormément par les gros coefficients qu'il faut employer. On ne doit en tout cas employer ces méthodes indirectes, toujours inférieures comme précision au dosage direct par $PtCl^4$, que lorsque le mélange de sels de K et Na contient des qtés comparables de chacun d'eux.

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DU POTASSIUM ET DU SODIUM

157. Minerais.

a. **Carnallite.** — La carnallite est formée de KCl, $MgCl^2$, $6H^2O$ généralement accompagnée de NaCl, parfois de $CaCl^2$, de sulfates sol., d'argile, sable, et Fe^2O^3 insol., quelquefois SO^4Ca. Elle est hygrométrique à cause de $MgCl^2$, et les prises d'essai doivent être faites en tube bouché.

Dosage de l'eau. — Il ne peut se faire par calcination simple, à cause de la décomposition partielle de $MgCl^2$ aq. en MgO et HCl. On dose l'eau par chauffage au R. S. de 1 à 2 gr. mélangés avec un excès de CO^3Na^2 sec dans une nacelle placée dans un tube en verre vert. On fait passer un courant d'air desséché, et l'on recueille les gaz dans un tube taré à $CaCl^2$ exempt de CaO (calciné au préalable à basse temp. avec CO^3Am^2) : il se produit :

$$KCl, MgCl^2, 6H^2O + CO^3Na^2 = KCl + 2NaCl + MgO + 6H^2O + CO^2.$$

L'eau seule est absorbée par le tube taré.

Dosage des autres éléments. — On dissout dans l'eau chaude un poids assez fort (20 gr.), filtre pour séparer le résidu insol., lave et étend le liq. à 1 lit. Le résidu est calciné et pesé et analysé au besoin (il contient : argile, sable, Fe^2O^3, SO^4Ca partiel).

Dans 50 cmc. (1 gr. de matière) on dose SO^3 par $BaCl^2$ après avoir acidulé par HCl, et l'on doit purifier SO^4Ba des alcalis entraînés.

Dans 50 cmc. rendus azotiques, on précipite Cl par NO^3Ag.

La chaux se détermine ensuite sur 100 cmc. par l'oxalate d'amm. en liq. acétique, puis dans le filtrat rendu amm. on précipite Mg par le phosphate d'amm. (179 *b*). S'il y a beaucoup de Mg, on ne doit opérer que sur une fraction du liq.

Le potassium et le sodium se dosent sur 50 cmc., dont on précipite MgO par un lait de chaux, et où l'on poursuit le dosage comme il sera indiqué au magnésium (179 *a*).

b. **Sel marin.** — Contient comme éléments sol. : Na, Mg, Ca, Cl, SO^4H^2, un peu de K et de Br ; insol. : CO^3Ca, SiO^2, Fe^2O^3 et de l'argile. L'analyse se fait comme celle de la carnallite.

c. **Nitrate de soude du Pérou.** — Renferme des nitrates de Na, K, Ca, Mg ; Al^2O^3 et Fe^2O^3 ; des chlorures, iodures, iodates et perchlorates alcalins.

L'analyse complète est longue ; le plus souvent on se contente de doser NO^3H par la méthode de Schlœsing (97 *b* 1°) et l'iode par les méthodes déjà vues (64 *d*).

Dosage de tous les éléments. — L'eau se détermine par dessiccation à 100° d'un poids assez fort, pulvérisé. Puis on prend 10 à 20 gr. qu'on dissout.

filtre les matières terreuses et amène à 1 lit., dont on prélève des parties aliquotes plus ou moins grandes suivant les proportions des éléments à doser.

Sur des prises séparées, on dose NO^3H, SO^4H^2, Cl et I (des iodures et des iodates).

Sur un vol. assez fort. on détermine Al^2O^3 et Fe^2O^3, CaO et MgO par la série d'opérations habituelles (NH^3, oxalate d'Am, phosphate d'Am).

Sur une autre prise, on détermine K après avoir tout transformé en chlorures et précipité les alcalino-terreux comme pour la carnallite (157 *a*).

L'a. perchlorique, en proportion quelquefois appréciable, se détermine en décomposant par la chaleur un poids assez fort (10 gr.) mélangé avec 10 gr. de CO^3Na^2, puis redosant Cl dans la masse reprise par l'eau et acidifiée par NO^3H : le poids de Cl trouvé, déduction faite de celui des chlorures déterminé précédemment, correspond à celui des perchlorates.

Le sodium peut alors se calculer, car on a eu directement tous les acides et toutes les bases, sauf la soude.

158. Produits d'art.

Sulfate de soude brut des fours à sulfate. — Ce produit contient : SO^4Na^2, SO^4H^2 en excès, Fe^2O^3, Al^2O^3, CaO, MgO à l'état de sulfates, NaCl non décomposé, des matières insol. et de l'humidité.

L'eau se dose comme dans la carnallite (157 *a*). Le dosage des autres éléments se fait sur 50 ou 100 cmc. d'une liq. contenant 10 gr. dissous dans 1 lit. : SO^4H^2 et Cl se dosent comme d'habitude; de même Al^2O^3, Fe^2O^3, CaO et MgO (NH^3, oxalate d'amm. puis phosphate).

Na se dose comme suit : on évapore 50 cmc. dans une capsule de platine, après addition de quelques gouttes d'SO^4H^2, chauffe au rouge (avec addition de cristaux de CO^3Am^2 à la fin pour expulser SO^3 en excès) et pèse. Du poids obtenu on retranche $Al^2O^3 + Fe^2O^3$ à l'état d'oxydes, CaO et MgO à l'état de sulfates, et le reste représente SO^4Na^2 en sulfate neutre; d'où l'on déduit Na.

Avec les données précédentes, on peut calculer l'a. sulfurique à l'état de bisulfate de Na. On peut aussi le doser directement : pour cela, on dissout 5 gr. du sulfate brut dans un peu d'eau, et ajoute sans filtrer 9 gr. de $BaCl^2$ cristallisé. $BaCl^2$ donne avec SO^4Na^2 : $SO^4Ba + 2\,NaCl$; tandis qu'avec SO^4NaH il se produit : $SO^4Ba + NaCl + HCl$. Il y a donc 1 mol. d'HCl libérée par mol. de bisulfate, et il suffit de titrer cet HCl libre par de la soude N/10 en présence de tournesol, pour en conclure l'a. sulfurique à l'état de bisulfate. On doit en retrancher celui qui correspond aux sulfates de Fe^2O^3 et Al^2O^3 et qui agit sur le tournesol comme s'il était libre.

LITHIUM

Li = 6,94

Etat naturel; usages. — Le lithium existe en faible proportion dans un grand nombre de minéraux et d'eaux minérales à l'état de chlorure, carbonate ou silicate. Son minerai le plus abondant est le *lépidolithe* ou mica rose de Bohême, qui contient de 3 à 6 p. 100 de Li^2O, qu'on trouve en Bohême, en Saxe, en France (Limoges, Chanteloube). D'autres minéraux plus rares en contiennent des proportions plus fortes : la *triphyline* (phosphate de Li, Fe et Mn), la *pétalite* (silicate de Al et Li), etc...

Les eaux minérales de Carlsbad, Franzbad et Marienbad, en Allemagne, de Bourbonne-les-Bains, Royat, etc., en France, en contiennent des proportions appréciables (0gr,088 de LiCl par litre dans les eaux de Bourbonne-les-Bains, 0gr,05 de CO^3LiH dans celles de Royat).

Les cendres de divers végétaux (le tabac, p. e.) contiennent de la lithine.
On emploie divers sels de lithine en medecine.

159. Propriétés analytiques des composés du lithium.

Comme métal et par ses composés, le lithium se rapproche plus du magnésium que des métaux alcalins. Li métallique a comme Mg et Ca une grande affinité pour l'azote. Son carbonate est peu sol. dans l'eau (12 gr. par litre) et se dissout aisément dans l'eau chargée de CO^2 comme CO^3Mg ; son chlorure et son nitrate sont déliquescents comme ceux de Mg, et il ne forme, comme Mg, ni bisulfate, ni alun : ces analogies rendent la séparation de Li et Mg difficile, et on les confondrait aisément, si Li n'avait la propriété de colorer fortement en rouge les flammes tandis que Mg ne produit aucune coloration.

Aucun composé de Li n'est franchement insol. dans l'eau, ce qui rend son dosage peu précis : on ne peut guère employer pour sa précipitation que le fluorure et le phosphate qui ont des solubilités très notables.

Caractères distinctifs des sels de lithium. — Les sels de Li ne donnent aucun pr. avec l'eau de chaux (différence avec Mg), avec les acides tartrique et perchlorique, ni avec $PtCl^4$ (différence avec K) ; rien avec H^2S et Am^2S.

CO^3Na^2. — Pr. blanc cristallin, en sol. concentrée seulement, se formant lentement ; on accélère sa formation en chauffant légèrement : le pr. est sol. dans CO^2 et dans une grande qté d'eau.

Phosphate de soude. — Pr. blanc, se formant lentement à froid, plus rapidement à chaud ; rien en liq. étendue. Le pr. est sol. dans HCl, et n'est pas reprécipité à froid par l'amm. (différence avec Mg).

AmF. — Pr. gélatineux blanc de LiF en sol. concentrée, surtout rendue ammoniacale.

Bec Bunsen. — Tous les sels de Li, sauf le phosphate, colorent la flamme en rouge intense : ce sont LiCl et NO^3Li qui colorent le mieux.

Les minéraux infusibles ou ne renfermant que des traces de Li ne donnent souvent presque rien : on avive la coloration en les mélangeant avec 1 p. CaF^2 + 2 p. SO^4KH ; la coloration apparaît au bout de quelques instants de chauffage. Elle est masquée par la soude, mais traverse bien le verre bleu de cobalt qui arrête la coloration jaune de Na et permet ainsi de constater Li même en présence de Na.

Au spectroscope, avec le bec Bunsen, le lithium donne une raie rouge extrêmement brillante ($\lambda = 670,8$!!!!) et une assez faible dans l'orangé ($\lambda = 610,4$).

Avec l'étincelle électrique, c'est la raie orangée qui est la plus brillante. Avec une flamme d'hydrogène, il apparaît une troisième raie dans le bleu ($\lambda = 460,3$).

Recherche qualitative du lithium. — Les minéraux du lithium n'en contenant en général que de faibles proportions, c'est par la coloration de la flamme qu'on en fait la recherche qualit., surtout en s'aidant du spectroscope. On peut même, pour les eaux minérales, le doser approximativement au spectroscope en opérant par comparaison avec des sol. de Li Cl à 5. 10, 15... 40 mgr. par litre, en prenant toujours la même qté de sol. avec la même boucle ou spirale de platine. On se guide sur l'intensité et la durée de la raie rouge, pour établir la correspondance entre l'échantillon et l'un des types préparés (Truchot).

On peut aussi concentrer fac^t le Li à l'état de chlorure, quand il est mélangé à beaucoup de K et Na, de la manière suivante : les chlorures de Na, K et Li sont dissous dans quelques gouttes d'eau et additionnés d'HCl fumant; on laisse reposer et on sépare par décantation la sol. qui contient tout LiCl avec un peu de chlorures de Na et K, du pr. cristallin de NaCl + KCl très peu sol. dans HCl concentré. On recherche ensuite Li au spectroscope dans la sol. concentrée au besoin.

On peut concentrer davantage Li en évaporant à sec cette sol., reprenant par une goutte d'HCl, pour décomposer Li^2O produit pendant la calcination, puis par un mélange d'alcool absolu et d'éther, où LiCl est sol. tandis que KCl et NaCl y sont insol. : cette sol. évaporée donne LiCl presque pur.

160. Dosage et séparations du lithium.

Lorsque Li est le seul métal en sol. dans une liq., on fait son dosage pondéralement sous forme de sulfate ou de chlorure; pour les séparations d'avec K et Na, on le dose comme fluorure ou phosphate basique.

	Li	Li^2O
100 p. de SO^4Li^2 renferment.	12,65	27,12
— LiCl —	16,49	35,35
— LiF —	26,95	57,79
— PO^4Li^3 —	18,10	38,81

a. **Dosage à l'état de sulfate de lithium.** — Le sulfate s'obtient en décomposant par l'a. sulfurique les sels de lithium à acides volatils ; après calcination au R. S. il reste sous forme de SO^4Li^2 anhydre, inaltérable à l'air. Le dosage est plus facile que pour K et Na, parce que Li ne forme pas de bisulfate.

b. **Dosage à l'état de chlorure de lithium.** — LiCl est très déliquescent, par suite moins propre que le sulfate au dosage de Li ; mais comme c'est presque toujours sous forme de chlorure qu'on obtient Li après l'avoir séparé des autres alcalis (160 *e*), on est souvent amené à le doser sous forme de LiCl qu'on obtient comme KCl (151, *c*).

La volatilité de LiCl est intermédiaire entre celle de KCl et de NaCl. Pendant l'évaporation de la sol. aqueuse de LiCl, celui-ci perd un peu de HCl (comme $MgCl^2$) en donnant une petite qté de Li^2O ; mais s'il y a des sels ammoniacaux en présence,

ce qui est presque toujours le cas, LiCl ne se décompose pas. En cas de doute sur la présence de qtés notables de Li^2O, le mieux est de transformer en sulfate.

LiCl doit être pesé en creuset bien couvert, aussitôt refroidi dans l'exsiccateur, pour éviter l'absorption d'humidité.

c. **Dosage à l'état de fluorure de lithium.** — LiF est sol. dans 800 p. d'eau, moins sol. dans un mélange à vol. égaux d'eau et d'amm. qui n'en dissout que $\frac{1}{3\,500}$ tandis que NaF y est assez sol. $\left(\frac{1}{68}\right)$ et KF très sol. : on peut donc se servir de AmF p. e. pour précipiter Li dans une sol. amm. de chlorures de K, Na et Li (A. Carnot, *Ann. Min.*, (9), **14**, 113 ; 1898).

Pour que le dosage de Li soit bon, il ne faut opérer que sur quelques décigrammes de LiCl en sol. et que les autres sels alcalins (surtout NaCl) ne dépassent pas 10 à 15 fois le poids de LiCl. La sol. des chlorures amenée en capsule de platine à un vol. de 15 à 20 cmc. est additionnée de son vol. d'amm. et d'AmF en sol. amm. (bien purifiée de fluosilicate par ébullition pendant quelques secondes en vase de platine). On laisse digérer à froid 24 h., lave sur filtre dans un entonnoir en gutta avec un petit vol. de AmF amm. (on doit tenir compte du vol. du filtrat qui dissout 10 mgr. de LiF par 35 cmc. de liq.), sèche, calcine faiblement pour chasser AmF, en capsule de platine tarée, et pèse. Après quoi, on transforme en sulfate dans la même capsule avec quelques gouttes d'a. sulfurique, dessèche, calcine au rouge et repèse. On a ainsi un contrôle précieux car le rapport des poids de sulfate au fluorure, qui est de 1,50 pour K et 1,69 pour Na, atteint 2,12 pour Li.

d. **Dosage sous forme de phosphate PO^4Li^3.** — La vérification précédente est l'avantage principal de la méthode au fluorure sur celle au phosphate qui donne une séparation plutôt précise, le phosphate de Li étant sol. dans 2 500 p. environ d'eau pure et 4 000 p. d'eau amm., tandis que les deux phosphates de Na et K y sont très sol. On opère comme il suit :

La sol. des chlorures est additionnée d'une sol. concentrée de phosphate de Na, et d'un peu de lessive de soude caustique. On évapore à sec, redissout par le moins possible d'eau chaude, ajoute un vol. égal d'amm. et laisse digérer 12 h. à 40°. On filtre le pr. et lave avec de l'eau additionnée de son vol. d'amm. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu est traité de même, et ainsi de suite, en recevant chaque nouveau pr. sur un petit filtre distinct, et s'arrêtant lorsque les résidus d'évaporation du filtrat donnent une sol. claire avec de l'amm. au demi. Les pr. réunis sont calcinés avec les cendres des filtres jusqu'à poids constant pour avoir PO^4Li^3.

e. Méthodes diverses. — On a proposé d'autres méthodes basées sur la différence de solubilité des sels des métaux alcalins dans des liq. organiques. Nous mentionnerons la méthode suivante de Kahlenberg et Krauskopf (*Am. Chem. Soc.*, **30**, 1104 ; 1908) : les chlorures de K, Na et Ba sont pratiquement insol. dans la pyridine contenant moins de 5 p. 100 d'eau, tandis que LiCl est très sol. même dans la pyridine pure. Il est donc facile en partant du mélange des chlorures d'en séparer LiCl par la pyridine d'une façon pratiquement complète.

f. **Séparation du lithium d'avec le potassium et le sodium.** — Dans toute analyse de minéral lithinifère, les métaux alcalins, après sépa-

ration des métaux précipitables par H^2S, Am^2S ou l'amm. et précipitation des métaux alcalino-terreux par CO^3Am^2 à 70°, se trouvent en sol. à l'état de chlorures avec la magnésie et les sels amm. en excès. Après élimination des sels amm. par évaporation à sec et calcination, on précipite MgO par un lait de chaux (179 *b*), élimine la chaux en excès par CO^3Am^2 et un peu d'oxalate d'amm. et l'on aboutit finalement à une liq. contenant les chlorures alcalins avec un excès de CO^3Am^2 et des traces d'oxalate d'amm. : on est donc toujours ramené en définitive à la séparation de Li d'avec K et Na qui s'effectue comme il suit.

On élimine CO^3Am^2 par chauffage progressif au B. M., en évitant toute ébullition pour empêcher les pertes par entraînement, et recouvrant au besoin le vase par un verre de montre, puis évapore à sec lentement dans une capsule, calcine légèrement pour expulser les sels amm., reprend le résidu sec par quelques gouttes d'HCl, évapore de nouveau, fait passer avec un peu d'eau dans une capsule de platine tarée, évapore à sec, chauffe avec couvercle au R. S., place la capsule encore chaude et munie de son couvercle dans un exsiccateur et pèse aussitôt froid : on a ainsi le poids des trois chlorures ensemble.

On les sépare en s'appuyant sur ce que LiCl est seul sol. dans un mélange à vol. égaux d'éther anhydre et d'alcool absolu. On remplit la capsule aux 2/3 de ce mélange, triture avec une spatule de platine, et laisse reposer deux jours sous cloche en remuant de temps en temps. On recueille KCl et NaCl insol. sur filtre et lave avec la mixture alcool-éther : le filtrat contient LiCl seul, si l'on a bien opéré à l'abri de l'humidité.

Les chlorures de K et Na sont redissous sur filtre par de l'eau chaude qu'on recueille dans la capsule de platine, évapore à sec et calcine : on repèse et l'on a le poids de KCl + NaCl. La différence avec le poids initial donne LiCl; mais il est préférable d'avoir Li directement par évaporation à sec et calcination du filtrat alcoolique, et au besoin transformation du LiCl obtenu en SO^4Li^2 (160 *a* et *b*) ou mieux par précipitation du lithium sous forme de fluorure ou de phosphate (160, *c* et *d*).

161. Analyse des minerais lithinifères.

On prendra comme exemple l'analyse d'un lépidolithe qui est le minerai le plus abondant du lithium et l'on examinera ensuite le dosage de Li dans les eaux minérales.

a. **Lépidolithe.** — Les lépidolithes contiennent 3 à 6 p. 100 de Li^2O ; voici un exemple de composition de minerai moyen (Cornouailles) d'après Rivot :

SiO^2	50,82
Al^2O^3	21,33
Fe^2O^3	9,08
F	4,81
K^2O	9,86
Li^2O	4,05
Total	99,95

Le dosage de SiO^2 et F se fait par la méthode de Berzélius (69 *b*, et 130 *a*).

Le fer et l'alumine se dosent comme d'habitude après attaque par V. S. aux carbonates alcalins, reprise par HCl, insolubilisation de SiO^2, etc.

La potasse et la lithine s'obtiennent en attaquant le minerai par la méthode de Lawrence Smith (129 *b* 4°) donnant une sol. de chlorures qui est traitée comme ci-dessus (160 *f*).

b. ***Eaux minérales lithinifères***. — Les eaux minérales lithinifères contiennent quelques mgr. de sel de Li par litre avec une qté comparable de Mg et 100 à 200 fois plus de Na et K. En dehors de l'essai approximatif rapide indiqué plus haut (159), on peut faire le dosage précis du Li sur le résidu de l'évaporation à sec de plusieurs litres (10 p. e.). On se débarrasse successivement de SiO^2, Fe^2O^3, CaO, etc , de façon à obtenir seulement les chlorures alcalins en sol. (160 *f*) en ayant soin de vérifier au spectroscope qu'aucun des pr. n'a entraîné de Li. On concentre la sol. des chlorures jusqu'à commencement de dépôt de sels, et continue l'évaporation en agitant avec une spatule pour maintenir le dépôt très divisé. Avant d'arriver à sec, on ajoute de l'alcool et triture dans un mortier de façon à concentrer LiCl dans la sol. alcoolique. On peut encore évaporer à sec celle-ci, redissoudre le résidu dans un peu d'eau avec quelques gouttes d'HCl et recommencer le même traitement à l'alcool, puis à l'alcool éthéré de façon à n'avoir plus que peu de K et Na avec tout Li : le dernier filtrat est évaporé à sec, et dans le résidu on dose Li par la méthode au fluorure (160 *c*). Il est bon de s'assurer que LiF ne contient pas de Mg (le chlorure de Mg étant sol. dans l'alcool) ; pour cela après avoir transformé LiF en sulfate, on le dissout dans de l'eau avec Am et AmCl et précipite Mg par PO^4Na^2H dans un vol. suffisant pour être sûr que tout le lithium restera en sol. (A. Carnot).

CHAPITRE XI

GROUPE DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

162. Classification et propriétés analytiques générales.

Les trois métaux alcalino-terreux proprement dits : *baryum*, *strontium* et *calcium*, auxquels on peut rattacher le *radium*, le *magnésium* et le *glucinium*, forment des éléments divalents, dont les composés présentent entre eux des analogies du même ordre que celles du groupe des métaux alcalins. Comme pour ceux-ci, la basicité de l'hydroxyde décroît régulièrement avec le poids atomique, les sels de Ba, Sr et Ca étant neutres aux réactifs colorés, tandis que ceux de Mg et surtout de Gl sont acides. De même que dans le groupe alcalin l'élément le plus léger Li forme la transition au Mg, de même dans la série alcalino-terreuse les éléments les plus légers Mg et Gl forment la transition : Mg avec le groupe du fer, Gl avec Al.

La solubilité dans l'eau de l'hydroxyde décroît avec le poids atomique : la baryte est très sol., la strontiane moyennement, la chaux très peu, la magnésie encore moins, mais suffisamment encore pour bleuir le tournesol humide ; enfin la glucine est tout à fait insol.

Tous les métaux de ce groupe ne forment qu'un seul oxyde basique et qu'une seule série de sels ; seuls Ba, Sr et Ca donnent des bioxydes singuliers formant de l'eau oxygénée avec les acides forts.

Ils donnent tous des carbonates et des phosphates insol.; Ba, Sr et Ca forment des sulfates insol. ou peu sol., tandis que Mg et Al donnent des sulfates très sol. : l'insolubilité de SO^4Ba dans l'eau est suffisante (solubilité de $^1/_{400\,000}$) pour permettre de doser Ba aussi bien que l'a. sulfurique; SO^4Sr et So^4Ca sont beaucoup plus sol. dans l'eau (solubilité de 1/7000 pour SO^4Sr et de 1/500 pour SO^4Ca), mais en présence de l'alcool, ils deviennent tout à fait insol. au point de permettre dans certains cas la séparation quantit. de Sr et Ca.

Les sulfures de Ba, Sr et Ca sont sol. dans l'eau comme ceux des

métaux alcalins ; mais ils sont bien plus hydrolysés et leur sol. dégage fac[t] une partie de H^2S. Cette hydrolyse est encore plus marquée pour Mg et Gl dont les sulfures sont immédiatement décomposés par l'eau, comme celui d'Al, en hydroxyde et H^2S.

Le baryum se rattache aux métaux alcalins par l'insolubilité de son fluosilicate, tandis que Sr et Ca donnent des fluosilicates solubles. Les nitrates des trois métaux alcalino-terreux ont des solubilités très différentes dans l'alcool : ceux de Ba et Sr, qui sont anhydres et inaltérables à l'air, sont insol. dans l'alcool, tandis que celui de Ca qui est hydraté et déliquescent comme celui de Mg, est, ainsi que celui-ci, très sol. dans l'alcool. Ces différences de propriétés des fluosilicates et des nitrates sont assez tranchées pour pouvoir servir à la séparation quantit. des trois métaux Ba, Sr et Ca.

Les métaux alcalino-terreux proprement dits colorent fortement les flammes : Ba en vert, Sr en rose, Ca en rouge vermillon. Au contraire, Mg et Gl, comme Al, n'émettent aucune radiation prédominante et ne colorent pas les flammes.

Les gisement les plus abondants de Ba, Sr, Ca et Mg sont les carbonates et les sulfates. Les formes habituelles de CO^3Ca (calcite rhomboédrique) et de SO^4Ca (gypse) n'ayant pas de correspondants isomorphes dans les composés correspondants de Ba et Sr, sont généralement exemptes de Ba et Sr ; la calcite renferme en revanche fréquemment MgO dont le carbonate est isomorphe du spath d'Islande. Le plus abondant des minéraux de Mg est d'ailleurs un carbonate double de Mg et Ca, la *dolomie*.

Les sulfates et carbonates de Ba et Sr qui sont isomorphes et ont leurs correspondants dans le calcium (anhydrite et aragonite) contiennent généralement un peu des deux autres métaux alcalino-terreux à côté du métal principal.

Le radium, par ses propriétés analytiques, est de tous points semblable au baryum et accompagne celui-ci surtout dans les minerais d'uranium contenant de la baryte.

Le glucinium se trouve principalement à l'état de silicate double avec Al dans l'émeraude.

BARYUM

Ba = 137,37.

Etat naturel. — Le principal minerai du baryum est le sulfate SO^4Ba, *spath pesant* ou *barytine*, qui forme fréquemment la gangue de minerais métalliques, en

particulier de la galène. La barytine forme aussi des filons, associée au quartz et à la fluorine.

On rencontre également la baryte à l'état de carbonate CO^3Ba ou *withérite*, et de carbonate double de Ba et Ca ou *barytocalcite*. On connaît encore des feldspaths, des silicates et des zéolites barytiques. Les pyrolusites renferment fréquemment de petites qtés de sulfate ou de carbonate de Ba, ou de *psilomélane*, manganite de baryum et d'oxydes alcalins.

163. Propriétés analytiques des composés du baryum.

Les sels de Ba sont incolores. Les chlorure, acétate, nitrate sont sol. dans l'eau; sont insol. : les sulfate, oxalate, carbonate, arséniate, chromate, phosphate, etc. Tous se dissolvent dans HCl étendu, sauf SO^4Ba et le fluosilicate.

Le nitrate et le chlorure sont presque insol. dans l'alcool et insol. dans un mélange à vol. égaux d'alcool absolu et d'éther. Leurs sol. aqueuses concentrées sont précipitées presque complètement par l'acide du sel en excès.

Caractères distinctifs des sels de baryum.

Ammoniaque. — Pas de pr. si l'amm. est pure (sans CO^3Am^2).

Potasse. — Pr. en sol. très concentrée d'hydroxyde $Ba(OH)^2 + 8$ aq. sol. dans l'eau; rien en sol. étendue.

CO^3Na^2. — Pr. blanc de CO^3Ba; rien si la liq. est acide, par suite de la formation de bicarbonate sol.; pr. complet à l'ébullition. CO^3Ba est légèrement sol. à froid dans AmCl; aussi avec une liq. contenant très peu de Ba et beaucoup d'AmCl, les carbonates alcalins peuvent ne pas précipiter à froid.

SO^4H^2 et sulfates solubles. — Pr. blanc complet de SO^4Ba dans les sol. même étendues et acides, un peu lent à se former si la liq. est très étendue et très acide; le pr. traverse les filtres s'il n'a pas été porté à l'ébullition. Il est insol. dans les alcalis et les acides forts étendus, un peu sol. dans SO^4H^2, HCl et NO^3H concentrés et bouillants ainsi que dans les sol. concentrées des sels de K, Na, Am, Ca et Mg; un excès d'a. sulfurique atténue fortement l'influence de ceux-ci.

Le pr. est surtout caractéristique avec une sol. de SO^4Ca qui précipite *immédiatement* Ba et très lentement Sr.

Acide fluosilicique. — Pr. incolore de SiF^6Ba, insol. dans un excès de R., cristallin, se déposant rapidement en sol. concentrée, lentement en sol. étendue; on l'accélère en chauffant; rien en liq. très diluée. En ajoutant à la sol. son vol. d'alcool, le pr. est complet (aussi complet

qu'avec l'a. sulfurique). HCl et NO^3H, ainsi que les sels amm., augmentent la solubilité du pr. dans l'eau ou l'alcool.

Phosphate de soude. — Pr. blanc de PO^4BaH en sol. neutre ou alcaline, sol. dans les acides ; assez sol. dans AmCl, complètement empêché par le citrate d'amm.

Vanadate d'amm. — Pr. blanc en sol. neutre ou amm. (différence avec le strontium).

Oxalate d'amm. — Pr. blanc pulvérulent sol. dans HCl et les a. acétique ou oxalique; rien en liq. très étendue (différence avec le calcium).

Chromate de potasse. — Pr. jaune clair, très sol. dans HCl ou NO^3H, presque insol. dans les a. acétique et chromique ; le pr. se forme aussi avec le bichromate (différence avec Sr et Ca). Le pr. est un peu sol. dans l'eau bouillante.

Bec Bunsen. — Coloration verte avec tous les sels solubles et même avec le carbonate et le sulfate; le phosphate ne produit de coloration qu'en humectant avec HCl ou SO^4H^2.

S'il y a du Ba dans des silicates attaquables par les acides, ils donnent la coloration en humectant par HCl ; s'ils ne sont pas attaquables, il faut les fondre avec CO^3Na^2, reprendre par l'eau bouillante et rechercher Ba dans le résidu. La coloration paraît vert bleuâtre à travers un verre vert (très caractéristique de Ba). Ca et Sr ne masquent pas la coloration de Ba ; Na la masque au début du chauffage.

Au spectroscope on observe deux raies intenses dans le vert, et deux moins vives dans le jaune :

Raies dans le vert.	*Raies dans le jaune.*
(α) : $\lambda = 524{,}2$!!!	(γ) : $\lambda = 553{,}6$!
(β) : $\lambda = 513{,}6$!!	(δ) : $\lambda = 531{,}3$

164. Dosage et séparation du baryum.

La baryte est généralement dosée pondéralement sous forme de sulfate ou de carbonate; quelquefois aussi sous forme de fluosilicate ou chromate, en vue de séparations :

100 p. de	SO^4Ba	correspondent à	65,70	de BaO.
—	CO^3Ba	—	77,71	—
—	SiF^6Ba	—	54,84	—
—	CrO^4Ba	—	60,53	—

a. **Dosage à l'état de sulfate de baryum.** — On a déjà vu en détail les

propriétés du SO^4Ba à propos du dosage de l'a. sulfurique, et les précautions à observer dans la précipitation de ce sel pour l'obtenir aussi pur que possible (78 *a*) : on rappellera seulement ici que la précipitation de Ba doit être faite en sol. HCl par l'a. sulfurique en très léger excès, et à l'ébullition pour rendre le pr. grenu et filtrable.

b. **Dosage à l'état de carbonate de baryum.** — CO^3Ba est peu sol. dans l'eau (solubilité = 1/15 000) ; il est plus sol. en présence de AmCl ou NO^3Am, mais l'amm. en excès le reprécipite en partie : c'est dans un mélange d'eau et d'amm. ou de CO^3Am^2 qu'il est le moins sol. (solubilité = 1/140 000, aussi précipite-t-on Ba, pour sa séparation du Mg et des alcalis, par CO^3Am^2 en sol. amm.

La liq., très faiblement acide, est additionnée d'ammoniaque en excès, puis d'un léger excès de CO^3Am^2 et abandonnée quelques heures à 70°. On lave le pr. avec de l'eau amm., sèche et calcine au rouge en évitant l'action du charbon qui le transformerait en BaO. Il n'est d'ailleurs décomposable par la chaleur qu'au rouge blanc, et par calcination au moufle en atmosphère oxydante, c'est CO^3Ba exact que l'on obtient.

c. **Dosage à l'état de fluosilicate de baryum.** — On part d'une sol. légèrement HCl qu'on additionne à froid d'a. fluosilicique pur en excès et ensuite de son propre vol. d'alcool à 90° : on laisse déposer 24 h. le pr. de SiF^6Ba. Dans les mêmes conditions Sr et Ca ne précipitent pas. Le pr. est reçu sur filtre taré, lavé avec de l'eau alcoolisée, puis séché à 100° : on obtient ainsi SiF^6Ba anhydre qu'on pèse. Le poids obtenu est généralement un peu fort, parce que le pr. est très hygrométrique. Il est préférable de détacher le pr. du filtre ; on calcine celui-ci à part et traite le pr. et les cendres par quelques gouttes d'a. sulfurique en capsule de platine en allant jusqu'au rouge pour transformer le fluosilicate en sulfate. Il reste parfois des traces de silice, et, pour des analyses très précises, on doit reprendre le pr. par HF et quelques gouttes d'a. sulfurique, puis recalciner au rouge pour avoir SO^4Ba tout à fait pur.

d. **Dosage à l'état de chromate de baryum.** — On part d'une sol. HCl qu'on neutralise presque par l'amm. puis additionne d'acétate de soude pour rendre la liq. purement acétique (9 *e*) ; on ajoute un excès de chromate neutre de K, lave sur filtre le pr. obtenu, puis calcine à basse temp. en évitant l'action réductrice du filtre qui doit être grillé à part, et pèse le CrO^4Ba obtenu : Sr et Ca restent dans la liqueur.

e. **Séparations.** — Elles seront examinées à la suite du calcium (170).

STRONTIUM

Sr = 87,63

Etat naturel. — Les principaux minerais du strontium sont le carbonate ou *strontianite* (Westphalie, Gard, Ardèche) et le sulfate ou *célestine* (rognons dans le gypse du bassin parisien, mines du Rouet dans la Drôme) ; les autres minerais, plus rares, sont la *barytostrontianite* et la *strontianocalcite*. Quelques eaux minérales contiennent du strontium.

165. Propriétés analytiques des composés du strontium.

Les sels de Sr correspondent à ceux de Ba au point de vue de la solubilité : le sulfate, moins insol. que SO^4Ba, est sol. dans environ 7.000 p. d'eau froide, et sa sol. saturée précipite les sels de Ba. L'azotate et le chlorure sont très sol. dans l'eau, mais insol. dans l'alcool comme ceux de Ba. A l'inverse du Ba, les fluosilicate et chromate de Sr sont assez sol. dans l'eau.

Caractères distinctifs des sels de strontium. — L'amm., les alcalis, les carbonates alcalins et le phosphate de soude donnent les mêmes caractères qu'avec Ba (163).

SO^4H^2 et sulfates solubles. — Pr. blanc de SO^4Sr, favorisé par la chaleur ; un peu sol. dans l'eau, assez sol. dans HCl et NO^3H ; pr. lent à se former en liq. étendue. Les sol. de SO^4Ca ne précipitent immédiatement que les sol. concentrées des sels de Sr ; l'alcool rend la précipitation par SO^4H^2 complète. Le sulfate d'amm. n'accroît pas la solubilité de SO^4Sr.

Acide fluosilicique. — Rien en sol. étendue ; pr. partiel en sol. très concentrée, sol. dans un excès de R. et dans HCl.

Oxalate d'ammoniaque. — Pr. blanc pulvérulent, fac[t] sol. dans HCl et NO^3H, assez sol. dans AmCl, très peu sol. dans l'a. acétique.

Chromate de potasse. — Rien en liq. étendue, pr. lent à se former de CrO^4Sr jaune en sol. neutre (sans a. acétique libre) très concentrée ; rien avec le bichromate.

Vanadate d'ammoniaque. — Rien (différence avec Ba).

Bec Bunsen. — Coloration rouge carmin avec les sels à acide volatil : c'est le chlorure qui donne la coloration la plus nette, aussi est-il bon d'humecter l'essai avec HCl.

Avec le sulfate, la coloration est faible ; le mieux est de le réduire d'abord au F. R. puis de mouiller avec HCl. A travers un verre bleu, la couleur paraît rose violet (tandis que dans ces conditions, le calcium donne une teinte gris verdâtre). En présence de Ba, la coloration de Sr ne se produit qu'au moment où l'on introduit l'essai humecté d'HCl dans la flamme.

Au spectroscope, on observe une bande double très vive dans le rouge orangé :

$$\lambda = 635 \ !!!$$

une bande diffuse dans l'orangé ($\lambda = 605$) et une raie très nette assez

vive dans le bleu ($\lambda = 460,7$!!) : c'est cette dernière raie qui sert à distinguer nettement Sr de Ba et Ca.

166. Dosage et séparation du strontium.

Le strontium se dose pondéralement à l'état de sulfate ou de carbonate :

100 p. de SO^4Sr correspondent à 56,41 p. de SrO ;
— CO^3Sr — 70,20 p. —

a. **Dosage à l'état de sulfate de strontium.** — La précipitation doit se faire en liq. neutre (sans HCl ni NO^3H libres à cause de la solubilité de SO^4Sr dans les acides) par addition d'a. sulfurique en très léger excès et d'un vol. d'alcool égal à celui de la liq. pour rendre la précipitation plus complète : SO^4Sr est en effet sol. dans 12 000 p. d'eau légèrement sulfurique, et presque complètement insol. dans l'alcool même étendu de son vol. d'eau ; mais on ne peut employer ce mode de dosage que si la liq. ne contient pas d'autres sulfates métalliques que l'alcool précipiterait.

La calcination de SO^4Sr doit se faire comme celle de SO^4Ba.

b. **Dosage à l'état de carbonate de strontium.** — CO^3Sr n'est sol. que dans 18 000 p. d'eau pure (moins sol. que CO^3Ba), et tout à fait insol. en présence de CO^3Am^2 ou d'amm. comme pour Ba : la présence de sels amm. a une influence moins fâcheuse qu'avec CO^3Ba, et les sels alcalins ne gênent pas. La précipitation s'effectue exactement comme pour CO^3Ba ; le pr. est chauffé au rouge en évitant l'action du carbone et l'on obtient CO^3Sr dans les mêmes conditions que CO^3Ba.

Le dosage sous forme de CO^3Sr est plus exact que sous forme de SO^4Sr.

c. **Séparations.** — Elles seront examinées à la suite du calcium (170).

CALCIUM

Ca = 40,09

Etat naturel. — Le calcium est l'un des corps les plus répandus dans la nature : il existe surtout sous forme de carbonate et de sulfate. Le carbonate présente deux variétés dimorphiques : la *calcite* en grandes masses ou en filons, et l'*aragonite*

en filons seulement. Il existe aussi à l'état de carbonate double de Ca et Mg ou *dolomie*.

Le sulfate existe à l'état anhydre ou d'*anhydrite*, et à l'état hydraté ou *gypse* $SO^4Ca, 2H^2O$.

Le calcium entre en outre comme élément dans un grand nombre de roches et de minéraux silicatés.

167. Propriétés analytiques des composés du calcium.

Les sels de Ca sont incolores, généralement plus sol. dans l'eau que ceux de Ba et Sr; en revanche l'hydroxyde est moins sol. (solubilité de 1/780 à 15°, diminuant avec la temp.). Le chlorure et le nitrate de Ca sont déliquescents et sol. dans l'alcool absolu, ainsi que dans un mélange d'alcool et d'éther à vol. égaux.

Le sulfate est un peu sol. dans l'eau (1/500), mais insol. dans l'alcool à 90°; il est très sol. dans HCl. On peut se servir de la solubilité dans l'eau du sulfate pour le séparer des minéraux où il se trouve à cet état avec des corps insol.; mais il faut de grands vol. d'eau et agiter fréquemment.

Le carbonate est insol. dans l'eau; il est décomposé au R. V. en CaO et CO^2.

Caractères distinctifs des sels de calcium. — L'amm., la potasse, le carbonate et le phosphate de soude agissent sur les sels de Ca comme sur ceux de Ba et Sr (163 et 165). CO^3Ca fraîchement précipité est volumineux et amorphe, et sol. dans un grand excès d'AmCl d'où il se redépose presque complètement, rapidement à chaud, lentement à froid, à l'état cristallin.

SO^4H^2 et sulfates solubles. — Rien en liq. étendue, pr. blanc en sol. concentrée, très sol. dans HCl, sol. dans une grande qté d'eau, d'où l'alcool le reprécipite. Le sulfate d'amm. ne précipite pas les sol. diluées. SO^4Ca donne fac[t] des sol. sursaturées et sa précipitation est parfois assez longue.

Acide fluosilicique. — Rien, même avec addition d'alcool.

Oxalate d'ammoniaque. — Pr. blanc d'oxalate de Ca complet en liq. neutre ou avec acide faible libre. Si la liq. est concentrée ou chaude, le pr. est immédiat et pulvérulent : si elle est très étendue et froide, le pr. est lent à se former et cristallin. Le pr. est fac[t] sol. dans HCl et NO^3H; insol. dans les a. acétique ou oxalique; insol. dans l'amm. et les sels amm.

Chromate de potasse. — Rien en liq. étendue; pr. à la longue

en liq. très concentrée. Rien, même en sol. concentrée, avec de l'a. acétique libre (différence avec Ba).

Bec Bunsen. — Coloration rouge jaunâtre avec les sels de Ca à acide volatil, très nette avec $CaCl^2$, lente à se produire avec SO^4Ca et CO^3Ca ; les sels à acide fixe humectés d'HCl donnent la coloration. A travers un verre vert, la coloration paraît vert jaune vif, ce qui distingue de Sr qui donne dans les mêmes conditions un jaune très faible. En présence de Ba, la coloration rouge n'est sensible qu'au moment où l'on place dans la flamme l'essai humecté d'HCl.

Au spectroscope, avec $CaCl^2$, Ca est caractérisé surtout par une bande brillante dans l'orangé :

$$\lambda = 620{,}2 \text{ !!!}$$

et une double raie dans le vert : $\lambda = 554.3$! et $\lambda = 551.7$!

DOSAGE DU CALCIUM

168. Dosage pondéral du calcium.

Le calcium se dose pondéralement sous forme de carbonate CO^3Ca ou de CaO anhydre, en partant ordinairement d'un pr. d'oxalate, souvent aussi sous forme de sulfate anhydre :

100 p. de CO^3Ca correspondent à 56,04 p. de CaO ;
— SO^4Ca — 41,19 —

On peut aussi doser Ca volumétriquement dans le pr. d'oxalate.

a. **Précipitation par l'oxalate d'ammoniaque.** — L'oxalate de chaux précipité à froid est nettement cristallisé et est un mélange de $C^2O^4Ca + 2H^2O$ et de $C^2O^4Ca + 6H^2O$; à chaud, c'est le premier seul qu'on obtient. Il est à peu près complètement insol. dans l'eau pure ou amm., et sa solubilité n'est que très peu augmentée par les acides acétique ou même oxalique étendus en présence desquels la précipitation peut se faire. La présence des sels alcalins, d'amm., de Ba ou Sr, n'augmente pas sa solubilité ; celle des sels de Mg l'augmente notablement, surtout en sol. concentrées et chaudes.

Pr. à froid, l'oxalate de Ca est très fin et traverse les filtres ; pour pouvoir le filtrer et le laver, il faut le chauffer à l'ébullition ou le laisser digérer longtemps à chaud. Comme la magnésie qui accompagne souvent la chaux dans les minerais de Ca est pr. partiellement par l'oxalate d'amm. à chaud en liq. amm. et ne l'est pas à froid en liq. acétique, on doit opérer différemment suivant qu'il y a ou qu'il n'y a pas de MgO.

1° La liq. ne contient ni MgO, ni acides (a. phosphorique, p. e.) donnant avec CaO des sels insol. en liq. amm. — On part généralement d'une liq., primitivement HCl ou nitrique, qui a été rendue amm. pour précipiter $Fe^2O^3 + Al^2O^3$ et pouvant contenir des sels alcalins. La liq. étant donc amm., ou rendue amm., et chaude, on ajoute de l'oxalate d'amm. en léger excès, soit en sol. concentrée, soit de préférence en cristaux (l'oxalate d'amm. étant peu sol.) si l'on a intérêt à ne pas augmenter le vol du liq., et on laisse digérer dans un lieu chaud pendant 12 h. au bout desquelles le pr. est complet et pur, sans sels alcalins entraînés, et peut être filtré. Si l'eau-mère ne contient pas de sels fixes, on peut obtenir le pr. complet en quelques min. (20 à 30) à l'ébullition. Dans tous les cas, on décante l'eau-mère chaude sur filtre, lave à l'eau chaude par décantation, puis jette le pr. sur filtre, et achève de laver à l'eau bouillante. S'il y a des cristaux adhérents aux parois du ballon, on les détache avec une baguette de verre munie d'un caoutchouc. On ne doit reverser du liq. dans le filtre que lorsque le précédent est bien égoutté, sans quoi le liq. passe quelquefois trouble.

On sèche à 100°, sépare le filtre du pr. et le calcine à part, ajoute les cendres au pr. et chauffe à une temp. progressivement croissante : l'oxalate se déshydrate à 205° puis au R. S. donne $CO^3Ca + CO$ sans charbonner ; la masse devient grise entre temps, puis blanchit et à ce moment on a CO^3Ca. On peut s'arrêter au carbonate et peser sous cette forme en chauffant seulement au R. S., ajoutant des cristaux de CO^3Am^2 à la fin et terminant par une calcination au rouge naissant. Comme on risque toujours d'avoir un commencement de décomposition du carbonate, on préfère généralement pousser jusqu'au rouge très vif, en chauffant au moins 1 h. à cette temp. en capsule de platine, pour obtenir de la chaux vive. La difficulté est d'avoir un moufle chauffant assez fort ; il faut atteindre près de 1000°, car, même à la temp. de 850° où la tension de dissociation de CO^3Ca atteint 1 atm., la décomposition est encore très lente. On réussit mieux en chauffant sur de gros becs Meker à soufflerie. On pèse rapidement après refroidissement dans l'exsiccateur.

On doit vérifier que c'est bien CaO exact que l'on a obtenu, en traitant par l'eau et un peu d'a. azotique. S'il n'y a pas d'effervescence, le dosage est bon. S'il y a effervescence, on rajoute dans la sol. claire d'azotate quelques gouttes d'a. sulfurique, évapore doucement à sec, chauffe progressivement jusqu'au rouge, et pèse sous forme de SO^4Ca. Il ne faut jamais négliger de faire cette vérification et au besoin la transformation en sulfate, la décomposition complète du CO^3Ca étant difficile à obtenir.

2° La liq. contient de l'a. phosphorique. — On ne peut pas alors précipiter Ca à l'état d'oxalate en liq. amm. car il y aurait en même temps pr. de phosphate de chaux. Il faut dans ce cas précipiter Ca ou bien à l'état d'oxalate en liq. acétique, ou bien à l'état de sulfate en liq. sulfurique avec alcool, dans laquelle l'a. phosphorique reste dissous.

La précipitation par l'oxalate d'amm. en liq. acétique s'opère ainsi. La liq. acide ne contenant pas d'autre acide que HCl ou NO^3H en dehors de l'a. phosphorique, est rendue *purement acétique* par le procédé habituel (9 *e*) : addition d'amm. jusqu'à commencement de pr., redissolution du pr. par HCl dilué ajouté goutte à goutte, puis addition de 5 gr. environ d'acétate d'amm. On ajoute de l'oxalate d'amm. à froid et laisse digérer 24 h. à froid : le phosphate de chaux pr. à froid par V. H. étant sol. dans l'a. acétique, toute la chaux précipite à l'état d'oxalate sans entraîner d'a. phosphorique. On lave par décantation plusieurs fois avec de l'eau froide légèrement acétique, puis chauffe finalement le pr. dans de l'eau pure pour le rendre lavable sur filtre.

La précipitation à l'état de sulfate s'exécute comme ci-après (*b*).

3° La liq. contient de la magnésie. — On opère comme il sera dit au magnésium (179 *b*).

b. **Précipitation à l'état de sulfate de chaux.** — SO^4Ca est un peu sol. dans l'eau (dans 430 p. à la temp. ordinaire et dans 460 p. à 100°),

très sol. dans les acides HCl et NO^3H, mais complètement précipité par l'alcool, même s'il y a de l'a. sulfurique en léger excès : on peut ainsi séparer la chaux de tous les acides sol. dans l'alcool, notamment de l'a. phosphorique.

La sol. qui peut contenir un peu d'HCl libre est additionnée d'un léger excès d'a. sulfurique dilué ; on ajoute 2 vol. environ d'alcool concentré, laisse reposer 12 h. (temps nécessaire pour détruire toute sursaturation du liq. en SO^4Ca), filtre, lave avec de l'eau fortement alcolisée, et calcine modérément au rouge le SO^4Ca obtenu.

Le dosage est un peu moins exact que par l'oxalate en sol. amm., SO^4Ca n'étant pas rigoureusement insol. dans l'eau alcoolisée ; on peut perdre 2 à 3 mgr. de CaO, d'après Frésénius.

c. **Précipitation à l'état de carbonate de chaux.** — On est fréquemment amené, en vue de séparations, à précipiter Ca, comme Ba et Sr, à l'état de carbonate par CO^3Am^2.

On opère comme pour Ba (164 *b*), à 70°. La précipitation est beaucoup moins complète que par l'oxalate d'amm. : CO^3Ca est en effet sol. dans 28 500 p. d'eau pure, même quand il a pris par digestion prolongée la texture cristalline. Il est moins sol. (1/65 000) dans l'eau contenant amm. + CO^3Am^2 ; AmCl accroît sa solubilité. On voit d'après cela que, lorsqu'on sépare les métaux alcalino-terreux par CO^3Am^2, il importe de réduire autant que possible le vol. des liq. à traiter.

169. Dosage volumétrique du précipité d'oxalate de chaux.

Le pr. lavé et encore humide est projeté par un jet de pissette dans un vase cylindrique ; on achève de l'enlever du filtre par de l'a. sulfurique au 1/5 chaud (20 cmc. en tout), on lave à l'eau bouillante et titre l'a. oxalique mis en liberté par SO^4H^2, au moyen du caméléon, comme il sera dit au manganèse (203 *b*). Les résultats sont assez exacts (Hempel).

170. Séparation des métaux alcalino-terreux.

On examinera d'abord le cas général où l'on a ensemble les trois métaux Ba, Sr et Ca, puis les cas spéciaux où l'on a seulement deux de ces métaux à séparer l'un de l'autre.

a. **Séparation de Ba, Sr et Ca entre eux.** — D'ordinaire on aboutit à des dissolutions, débarrassées des métaux précédant les groupes de Ba et K par H^2S, puis Am^2S, et d'où l'on a éliminé Am^2S par HCl, avec ébullition pour chasser H^2S et filtration pour séparer le soufre : la liq. filtrée peut contenir les trois métaux alcalino-terreux, Mg et les métaux alcalins.

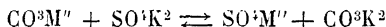
A moins de données spéciales sur l'absence de l'un des métaux alcalino-terreux, on doit toujours opérer à ce moment de façon à précipiter ensemble Ba, Sr et Ca. Pour cela. la liq. HCl est rendue

amm. puis additionnée de CO^3Am^2 et chauffée vers 60° ou 70°, pour décomposer les bicarbonates qui ont pu se former et faire déposer les carbonates neutres de Ba, Sr et Ca sans décomposer le sel double de Mg et Am qui reste en sol. avec les sels alcalins, grâce à l'excès d'AmCl formé dans la neutralisation d'HCl par NH^3 : on a ainsi un pr. de carbonates dans lequel il faut faire la recherche et la séparation des trois métaux alcalino-terreux.

Pour des recherches très précises, il faut tenir compte de ce qu'un peu des carbonates de Ca, Sr et surtout Ba (164 *b*) est resté dans la sol. amm. Dans ce cas, on y ajoute quelques gouttes d'oxalate d'amm. pour précipiter le reste de la chaux, et filtre : on a ainsi un peu d'oxalate de chaux qu'on calcine et rajoute aux carbonates alcalino-terreux. Le filtrat est rendu HCl et additionné d'une goutte d'a. sulfurique qui précipite le peu de Ba resté en sol. : on a ainsi un pr. de SO^4Ba qu'on rajoutera au sulfate de Ba principal obtenu ultérieurement.

Si l'on doit rechercher des alcalis dans le filtrat des carbonates alcalino-terreux, comme on doit l'évaporer à sec, l'opération précédente est inutile : il suffit alors de rajouter aux carbonates primitifs de Ba, Sr, Ca le résidu insol. de la reprise par une petite qté d'eau du produit de l'évaporation à sec de ce filtrat ammoniacal.

On a proposé diverses méthodes pour la recherche des trois métaux alcalino-terreux dans le pr. de carbonates, et pour leur séparation quantitative. L'une des plus employées autrefois a été celle de H. Rose consistant à traiter le mélange des trois carbonates par une sol. bouillante d'un mélange de sulfate et de carbonate de K en proportions voulues pour transformer seulement en sulfate le CO^3Ba, sans agir sur CO^3Sr et CO^3Ca qu'on sépare ensuite par HCl étendu. Comme la réaction

$$CO^3M'' + SO^4K^2 \rightleftarrows SO^4M'' + CO^3K^2$$

est une réaction d'équilibre (11 *a*), dont le sens dépend des concentrations respectives de SO^4K^2 et CO^3K^2 et d'un coefficient afférent à chaque sel, on conçoit que l'on puisse, par un mélange à proportions convenables de SO^4K^2 et CO^3K^2, arriver pratiquement à transformer le CO^3Ba seul en SO^4Ba (il faut pour cela 1 p. de SO^4K^2 pour 2 p. de CO^3K^2). Malheureusement, ainsi que l'a. montre R. Frésénius, la méthode qui se vérifie exactement sur un seul des sels à la fois, donne des résultats absolument erronés avec un mélange des trois. Il vaut donc mieux l'abandonner, malgré sa simplicité, dans le cas général, en la réservant pour le cas particulier où il y a seulement Ba et Ca et où cette méthode donne alors des résultats précis, à cause de la différence très tranchée dans la solubilité des sulfates.

1° *Recherche qualitative*. — Pour une recherche qualit. rapide on peut employer le procédé suivant qui n'est encore qu'approximatif, mais est plus sûr que la méthode de Rose.

Le pr. des carbonates est dissous par un peu d'HCl étendu et on divise la liq. en deux parties. Dans l'une, on verse une sol. saturée de SO^4Ca : s'il y a pr. immédiat, il y a du Ba ; pr. lent, du Sr ; pas de pr., il n'y a que des sels de Ca dans la liq.

L'autre partie de la liq. est rendue purement acétique par l'acétate d'amm., et l'on verse du chromate de K : s'il se forme un pr. il y a du Ba ; s'il ne s'en forme pas, on verse de l'a. sulfurique très dilué et chauffe : s'il y a du Sr, on obtient un pr. Enfin, dans la liq. filtrée on vérifie la présence de Ca par l'oxalate d'amm.

C'est surtout la séparation du Sr qui laisse à désirer dans cette méthode expéditive. Pour des recherches précises, on doit aussi bien pour la recherche qualit. que pour la séparation quantit. employer la méthode suivante.

2° *Séparation quantitative par la méthode des azotates insolubles dans l'alcool* (H. Rose, Stromeyer. etc.). — Le pr. des carbonates de Ba, Sr, Ca est lavé sur filtre avec de l'eau amm. chaude, puis redissous sur le filtre par de l'a. nitrique étendu ; on évapore à sec, chauffe vers 150° au bain de sable,

jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeurs acides, puis le résidu est broyé, d'abord à sec, ensuite avec quelques cmc. d'alcool absolu, ou mieux d'un mélange à vol. égaux d'alcool absolu et d'éther, et mis en digestion dans une fiole bouchée avec le même liq. : le nitrate de Ca se dissout seul, et l'on peut filtrer au bout de quelques min. On lave 4 fois au moins avec de l'alcool absolu éthéré; les azotates de Ba et Sr restent sur le filtre, et il passe en sol. Ca seul (avec des traces de Sr seulement).

Il faut éviter avant tout *l'action de l'humidité* qui fait dissoudre du Sr. Les nitrates de Ba et Sr sont dissous sur le filtre par un peu d'eau bouillante ; on précipite Ba seul par l'a. fluosilicique (164 *c*) ou le chromate de K (164 *d*), et dans le filtrat alcoolique (ou rendu alcoolique) on précipite Sr par l'a. sulfurique (166 *a*).

La sol. alcoolique de nitrate de Ca est additionnée de son vol. d'eau puis de quelques gouttes d'a. sulfurique qui forme SO^4Ca insol. (168 *b*), ou bien on évapore l'alcool et précipite Ca par l'oxalate d'amm. (168 *a*).

On doit vérifier la nature de chaque pr. par l'étude de la coloration du bec Bunsen avec une parcelle humectée d'HCl.

b. **Cas spéciaux de séparation**. — ***Calcium et alcalis***. — On part en général de chlorures, traite par l'oxalate d'amm. en liq. amm. à chaud (168 *a*); filtre, évapore à sec, chasse l'oxalate d'amm. par calcination et obtient un résidu de chlorures alcalins.

Calcium et baryum. — On sépare le plus souvent, dans les analyses de minéraux naturels, le sulfate de chaux par dissolution dans une grande qté d'eau froide qui laisse insol. SO^4Ba et CO^3Ba avec CO^3Ca s'il y en a. S'il n'y a que SO^4Ba, on peut ajouter quelques gouttes d'HCl qui favorise la dissolution de SO^4Ca et permet d'employer un vol. de liq. moindre.

On peut employer la méthode de H. Rose (170 *a*), qui dans un mélange de Ca + Ba donne des résultats suffisamment exacts.

Le pr. de sulfates (obtenu par SO^4H^2 en sol. alcoolisée) ou de carbonates (par CO^3Am^2 à 70°) est mis à bouillir avec une sol. de 1 p. de SO^4K^2 et 2 p. de CO^3K^2 ; il ne faut pas employer de sels de Na qui donnent aisément un sulfate double de Ba et Na retenant énergiquement Na. Le résidu contient $SO^4Ba + CO^3Ca$; on le lave, puis traite par HCl très étendu : SO^4Ba reste insol. et dans la liq., on précipite Ca par l'oxalate d'amm. Ce procédé ne doit être employé que si les proportions de Ca et Ba ne sont pas très différentes.

Si l'on a Ba avec peu de Ca en sol. HCl, il est préférable de précipiter Ba par l'a. fluosilicique ou le chromate de K, et, dans la sol. alcoolique, on précipite Ca par l'a. sulfurique.

Si au contraire on a, en sol. HCl, Ca avec peu de Ba, le mieux est de précipiter Ba par de l'a. sulfurique très étendu, et de laisser le pr. en digestion prolongée avec de l'eau HCl qui dissout SO^4Ca entraîné : dans les liq. filtrées, on dose Ca par l'oxalate d'amm.

Calcium et strontium. — La meilleure méthode de séparation est celle des nitrates insol. dans l'alcol (170 *a* 2°) ; elle n'est d'ailleurs pas très précise et la séparation exacte de Ca et Sr est en somme impossible.

Baryum et strontium. — La séparation se fait par l'a. fluosilicique

ou le chromate de K comme dans le cas général (170 *a* 2°). On peut aussi faire une séparation exacte de Ba et Sr par le vanadate d'amm. (Carnot, III, 120): en liq. amm. avec AmCl à chaud, Ba précipite seul.

171. Analyse des minerais du baryum et du strontium.

a. **Barytine.** — Les cristaux nets et transparents de barytine sont généralement formés de SO^4Ba pur. Le plus souvent ils sont blancs opaques et contiennent, avec SO^4Ba, du quartz, de l'argile, Fe^2O^3, des sulfates de Sr et Ca. L'analyse s'effectue comme il suit, sur 2 gr. phorphyrisés et passés au tamis de soie.

Le minerai est traité par de l'eau pure (1/2 à 1 litre) pendant 2 jours, en agitant de temps en temps, pour dissoudre le gypse, et dans la liq. on précipite Ca par l'oxalate d'amm. S'il n'y a pas de carbonates, on accélère la dissolution du SO^4Ca en ajoutant à l'eau un peu d'HCl.

La partie insol. dans l'eau est attaquée par HCl faible qui dissout Fe^2O^3 et les carbonates de Ba, Sr et Ca. Dans la liq. on sépare le fer par un courant d'H^2S et addition d'amm. goutte à goutte, à froid, pour ne pas entraîner d'alcalino-terreux, puis, dans le filtrat, on sépare Ba, Sr et Ca, par les méthodes précédentes (170 *a*).

Le résidu insol. dans HCl, qui forme la presque totalité du minerai, est traitée par la méthode de Dulong par V. H. (11 *a*) ; on lave les carbonates insol. avec de l'eau bouillante, et l'on dose SO^4H^2 dans la liq. Les carbonates insol. contiennent souvent du quartz et de l'argile ; on sépare ceux-ci par HCl faible qui dissout seulement les carbonates alcalino-terreux : dans la liq. on fait la séparation des trois bases (qui se réduisent souvent à deux, BaO et SrO, la chaux ayant passé en sol. dans la première opération).

Il n'y a pas en général intérêt à séparer le quartz de l'argile, qu'on pèse ensemble. Si l'on craint qu'il ne reste SO^4Ba inattaqué dans le résidu, on fait une fusion au rouge avec CO^3KNa, reprend par l'eau qui dissout les sulfates alcalins, etc.

L'eau hygrométrique peut être déterminée par dessiccation à 100° ; mais l'eau combinée, de l'argile et du gypse, ne peut s'obtenir que par différence, parce que si l'on calcine au rouge, le quartz et l'argile réagissent sur les sulfates.

CO^2 s'obtient soit directement par la méthode du $BaCl^2$ amm. (115 *d*) soit par le calcul au moyen des résultats de l'analyse de la liq. HCl contenant les bases des carbonates.

b. **Célestine.** — La célestine contient fréquemment, outre SO^4Sr, des sulfate et carbonate de Ba et de Ca, du CO^3Sr, de l'argile et Fe^2O^3. Son analyse se fait comme celle de la barytine.

c. **Strontianite.** — La strontianite contient généralement, avec CO^3Sr, du carbonate de Ca, du SO^4Ca et du quartz.

On traite 1 à 2 gr. de minerai par NO^3H étendu qui dissout les carbonates et laisse insol. SO^4Ba avec le quartz. Ce résidu insol. est traité par la méthode de Dulong de V. H. (11 *a*) : SO^4H^2 est dosé dans le filtrat et le CO^3Ba produit est dissous dans NO^3H étendu qui laisse insol. le quartz. Dans les sol. azotiques réunies on fait la séparation de Ba. Sr et Ca par la méthode ci-dessus (170 *a*).

CO^2 se dose par l'app. Bobierre ou par $BaCl^2$ amm., suivant que l'attaque de la strontianite par les acides est facile ou non.

d. **Withérite.** — La withérite (CO^3Ba) s'analyse comme la strontianite.

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DU CALCIUM

172. Analyse des calcaires.

Les carbonates de chaux naturels contiennent plus au moins de silice, d'argile, de Fe^2O^3, de MgO, quelquefois de la pyrite et des matières bitumineuses. Mélangés de beaucoup d'argile, ils constituent les *marnes*. Suivant leur composition, les calcaires peuvent être employés comme *castine* en métallurgie, comme calcaire à *chaux grasse*, à *mortier hydraulique* ou *à ciment*.

Pour l'emploi des calcaires comme matériaux de construction, la composition chimique est moins importante à connaître que les données physiques : *résistance à l'écrasement* et *essai de gélivité*. Pour l'essai de gélivité, on peut remplacer la congélation par l'immersion du calcaire dans une sol. saturée à froid de sulfate de Na ; on l'égoutte et abandonne à l'air puis examine ce que devient la pierre pendant la cristallisation du sulfate hydraté ; l'essai est ainsi plus énergique que par congélation de la pierre saturée d'eau.

En vue de l'utilisation pour la fabrication de la chaux, on peut faire un essai direct en calcinant pendant 1 h. au rouge très vif quelques morceaux de dimensions déterminées ; après refroidissement on mesure le *retrait*, d'autant plus marqué qu'il y a plus de silice et d'alumine, puis on traite par l'eau et on voit s'il y a ou non extinction avec foisonnement, prise sous l'eau, etc. On peut compléter cet essai par une analyse sommaire exécutée comme il suit :

a. **Analyse sommaire usuelle d'un calcaire.** — Une semblable analyse comporte les déterminations suivantes, qui suffisent en général pour les besoins de la métallurgie ainsi que pour la fabrication des chaux et ciments :

1° *Perte au rouge vif* effectuée sur 2 gr. ; cette perte comprend l'eau, les matières organiques, CO^2, et un peu de SO^3 s'il y a SO^4Ca et du quartz ;

2° *Quartz et argile* : on traite 2 gr. par NO^3H, évapore à sec, maintient 6 h. à 110°, et reprend par HCl très dilué qui laisse insol. le quartz et l'argile, et dissout Ca, Mg, Fe avec seulement un peu d'Al^2O^3 ;

3° $Fe^2O^3 + Al^2O^3$: on les précipite ensemble par l'amm. dans la moitié de la liq. obtenue précédemment ; on calcine et pèse $Fe^2O^3 + Al^2O^3$, puis dose le fer volumétriquement dans l'autre moitié en précipitant par l'amm., redissolvant par HCl et dosant par la méthode Reinhardt (209 *a* 2°).

4° *CaO et MgO* : se dosent dans le filtrat du dosage précédent par l'oxalate d'amm., puis le phosphate d'amm. (179 *b*).

Si l'on veut avoir séparément SiO^2 total et Al^2O^3 total, il faut faire une fusion au CO^3KNa, etc., comme pour l'analyse d'une argile (186 *e*).

b. **Analyse complète d'un calcaire.** — L'analyse complète d'un calcaire comprend, outre le dosage des éléments précédents, celui de

SO^4Ca, des alcalis, de la pyrite de fer, MnO^2, P^2O^5, TiO^2, la distinction de SiO^2 à l'état de quartz et à l'état d'argile, le dosage séparé de l'eau hygrométrique et combinée, enfin la détermination de CO^2 et des matières organiques.

L'eau hygrométrique se détermine en chauffant 5 gr. à l'étuve à 100/105° jusqu'à perte de poids constante.

CO^2 s'obtient par l'app. Bobierre ou par $BaCl^2$ ammoniacal.

L'eau combinée s'obtient en déterminant la perte de poids P au rouge vif, d'où l'on déduit les poids p d'eau hygrométrique et p' de CO^2 : la différence $P-p-p'$ représente l'eau combinée s'il n'y a ni matières organiques, ni pyrite, ni perte de SO^3 par réaction du quartz sur SO^4Ca. Dans le cas contraire, on ne peut déterminer l'eau combinée par différence et il faut la doser directement par calcination en tube à ampoule en verre vert (44 *a*). La proportion d'eau combinée n'est notable que s'il y a de l'argile dans le calcaire.

SO^4Ca se dose en laissant digérer plusieurs jours et agitant souvent 10 à 15 gr. de calcaire bien porphyrisé dans 2 litres d'eau, et précipitant Ca dans la liq. par l'oxalate d'amm. : du poids de CaO obtenu on conclut celui de SO^4Ca.

Alcalis. — Se dosent par la méthode de Lawrence Smith sans ajouter de CO^3Ca.

SiO^2, Fe^2O^3, Al^2O^3, MnO, CaO, MgO. — On attaque 1 gr. de minerai porphyrisé par 20 cmc. d'HCl au 1/2, évapore à sec, insolubilise SiO^2 par double dessiccation, reprend par HCl etc., et filtre : le résidu insol. est calciné et pesé, puis traité par fusion avec CO^3NaK pour y doser SiO^2 et Al^2O^3 (129 *b* 1°).

Le filtrat est traité par la méthode des acétates (204 *b*) qui précipite Fe^2O^3 et Al^2O^3, et laisse en sol. Mn, Ca et Mg. Le pr. qui a entraîné un peu de chaux est redissous par HCl sur filtre et reprécipité par l'amm., le filtrat est réuni au précédent, et le pr. calciné et pesé donne $Fe^2O^3 + Al^2O^3$: on y dose ensuite soit Fe^2O^3, si Al domine, soit Al^2O^3, si c'est l'inverse, par les méthodes de séparation qui seront indiquées au fer (213), et on obtient l'autre oxyde par différence.

Dans le filtrat primitif, on précipite Mn par l'amm. et Br (202), puis dans le nouveau filtrat on dose Ca et Mg comme précédemment.

A. phosphorique et soufre. — On attaque 10 gr. par HCl au 1/2 avec un peu d'a. azotique, évapore à sec et insolubilise SiO^2, reprend par HCl, étendu, filtre et recueille la liq. dans un ballon de 1 litre. On fond le résidu avec 5 fois son poids de CO^3NaK, insolubilise SiO^2 par HCl, etc., et fait passer la liq. dans le ballon qu'on complète à 1 litre. Dans 500 cmc. on ajoute un peu de Fe^2Cl^6 pur, sans P^2O^5, puis un excès d'amm. et fait bouillir : tout P^2O^5 est entraîné dans le pr. où on le dose par le R. molybdique (223 *a*).

Dans les 500 autres cmc. on précipite à l'ébullition le soufre, passé à l'état de SO^4H^2, par $BaCl^2$.

Sulfate de baryte. — Le résidu de l'attaque d'un poids assez fort de calcaire par HCl faible contient, s'il y en a, le sulfate de Ba. On fond ce résidu avec CO^3NaK et reprend par l'eau pure : le Ba se trouve dans le résidu insol. à l'état de CO^3Ba, et P^2O^5, SiO^2 et SO^3 sont dans la liq. On dose Ba dans le résidu repris par HCl puis additionné de SO^4H^2, et on recherche SO^3 dans la première liq. après insolubilisation de la silice.

Acide titanique. — TiO^2, s'il y en a, se trouve en partie avec SiO^2, en partie dans le pr. de Fe^2O^3 et Al^2O^3 ; on élimine dans le premier SiO^2 par HF, puis on réunit le résidu au pr. de Fe^2O^3 et Al^2O^3, qu'on attaque au bisulfate pour dosage de TiO^2 (133).

Matières organiques. — Il est impossible de les avoir exactement à moins qu'elles ne soient sol. dans l'éther, le chloroforme, etc., ce qui est le cas des matières bitumineuses. Si elles sont insol., elles sont brûlées pendant la calcination et comptées avec l'eau combinée.

Distinction du quartz et de la silice combinée. — On attaque un poids plus ou

moins fort, suivant la teneur en silice, par HCl étendu qui laisse insol. le quartz et l'argile ; ce résidu est additionné de 5 cmc. d'eau puis de 15 cmc. d'SO^4H^2 pur et chauffé plusieurs heures dans une capsule de platine couverte, sans aller jusqu'à sec : l'argile est complètement attaquée. On étend d'eau, lave plusieurs fois par décantation pour éliminer le sulfate d'Al, puis traite le résidu par une sol. bouillante de CO^3Na^2 à 20 p. 100, additionnée de quelques gouttes de NaOH, qui dissout la silice gélatineuse. On décante, renouvelle plusieurs fois le traitement, puis filtre, lave à l'eau bouillante et sèche le résidu qui représente le quartz seul. Par différence avec la silice totale déterminée d'autre part, on a la silice combinée.

c. **Analyse des chaux, pâtes à ciment et ciments.** — L'analyse des chaux, pâtes à ciment et ciments se fait comme celle des calcaires, aussi bien pour l'analyse sommaire que pour l'analyse complète.

Pour les *ciments*, les dosages que l'on effectue dans les laboratoires industriels sont : la perte au feu, SiO^2 (des silicates attaquables aux acides), le résidu insol. (sable siliceux non transformé en silicate par la cuisson), Al^2O^3, Fe^2O^3, CaO, MgO, SO^3 des sulfates (un bon ciment ne doit pas en renfermer plus de 1 p. 100), S des sulfures, et les alcalis.

La perte au feu s'effectue sur 2 gr. chauffés au R. V.

La silice, y compris le résidu insol., se détermine sur 1 gr. par attaque avec HCl comme en *b* ; puis une autre prise d'essai de 1 gr. est attaquée par HCl, on filtre à chaud sans insolubiliser la silice gélatineuse et lave le résidu sur filtre avec une sol. bouillante de CO^3Na^2 à 5 p. 100 qui enlève toute la silice gélatineuse et laisse seulement le sable, qu'on calcine et pèse : on a ainsi le sable directement, et SiO^2 des silicates par différence.

Al^2O^3, Fe^2O^3, CaO et MgO se dosent comme en *a* sur le filtrat de la silice ; les alcalis, par la méthode de L. Smith comme dans un silicate.

SO^3 des sulfates se dose sur 5 gr. qu'on attaque par HCl ; on insolubilise la silice, etc., et dans le filtrat on précipite SO^3 par $BaCl^2$.

Le soufre des sulfures s'obtient en opérant de même sur 5 gr. attaqués par l'E. R., on a ainsi le soufre total des sulfates et des sulfures, et par différence celui des sulfures.

On dose parfois la *chaux libre* en triturant à froid 5 gr. de ciment dans 250 cm c. d'eau à 10 p. 100 de sucre ; on forme ainsi avec CaO libre un sucrate de chaux qu'on peut précipiter par l'oxalate d'amm. ou titrer alcalimétriquement. Ce dosage est d'ailleurs très incertain à cause de l'hydrolyse des silicates qui donne plus ou moins de chaux libre.

173. Minerais divers.

a. **Analyse du gypse.** — Le gypse $SO^4Ca, 2H^2O$ contient en général un peu d'argile, de CO^3Ca, de quartz, d'eau hygrométrique, quelquefois un peu de SO^4Ba ou SO^4Sr qui traversent en veinules les amas de gypse. L'analyse se fait comme il suit :

Eau hygrométrique. — Se dose par dessiccation *à froid*, sur l'a. sulfurique, de préférence dans le vide. On ne peut pas chauffer à l'étuve, l'eau combinée se dégageant en partie à 100°.

Eau combinée (du gypse et de l'argile) et *a. carbonique.* — Se dosent par perte de poids au R. V. et dosage spécial de CO^2 par $BaCl^2$ amm. Le dosage de l'eau combinée est un peu incertain s'il y a de l'argile, à cause de la réaction possible de l'argile sur SO^4Ca à haute temp.

SO^3, CaO, Fe^2O^3, Al^2O^3. — On attaque à chaud 2 gr. de gypse en poudre fine

par HCl étendu qui dissout tout le minerai sauf le quartz, l'argile et SO^4Ba (SO^4Sr). On filtre et lave le résidu insol. P. Le filtrat est divisé en deux parties égales : dans l'une on précipite et dose SO^3 par $BaCl^2$ à l'ébullition ; dans l'autre on précipite à chaud par l'amm. $Fe^2O^3 + Al^2O^3$, qu'on pèse ensemble et sépare comme d'habitude. Le nouveau filtrat amm. sert au dosage de CaO par l'oxalate d'amm.

Résidu insoluble. — Le résidu P est en général calciné et pesé tel quel. On peut aussi pour des analyses précises le fondre avec 5 p de CO^3NaK et reprendre par l'eau chaude qui dissout SiO^2 et Al^2O^3, et laisse insol. CO^3 (Ba, Sr) ; filtrat et résidu sont analysés par les méthodes habituelles.

Alcalis. — Se dosent par la méthode de Lawrence Smith (129 *b* 4°) avec addition de CO^3Ba pour laisser SO^3 dans le résidu insol.

b. **Analyse de la fluorine.** — La fluorine ou spath fluor contient outre CaF^2, du quartz, SO^4Ba et SO^4Ca (quelquefois CO^3Ca et de l'argile). Nous considérerons le cas habituel où l'on a à doser CaF^2, SO^4Ca, SO^4Ba et quartz.

On détermine SO^4Ca en épuisant par l'eau au moins 2 gr. bien porphyrisés, par digestion prolongée plusieurs jours en renouvelant l'eau à deux reprises (1 à 2 litres suffisent en général). On filtre et dose CaO dans le filtrat, d'où l'on conclut SO^4Ca contenu dans le minerai.

Le résidu insol. est séparé du filtre, celui-ci grillé, et l'on traite les cendres et le résidu par SO^4H^2 en excès dans une capsule de platine, en chauffant progressivement jusqu'au R. S. : le fluor et SiO^2 sont expulsés et il reste SO^4Ba avec le sulfate de Ca provenant de CaF^2. On pèse les deux sulfates et les reprend par de l'eau légèrement HCl qui dissout SO^4Ca et laisse insol. SO^4Ba qu'on pèse : par différence on a SO^4Ca qu'on évalue en CaF^2, en multipliant le poids de SO^4Ca par le rapport $\frac{CaF^2}{SO^4Ca} = 0{,}574$. On a ainsi le poids de $SO^4Ba + CaF^2 + SO^4Ca$ d'où l'on conclut par différence le poids du quartz (plus l'eau hygrométrique ou combinée que l'on peut déterminer par perte de poids au R. S.)

Bien que plusieurs dosages soient faits par différence, ce procédé est assez exact et le dosage direct du fluor n'est pas nécessaire en général ; si on veut le faire, on peut employer l'une des méthodes indiquées au fluor (69).

174. Analyse des phosphates de chaux.

Il existe un grand nombre de variétés de phosphates de chaux naturels, qu'on peut rapporter à trois types principaux :

1° Les *apatites* des roches primitives (Norvège, Canada, etc.) ayant une composition très voisine de la formule $3(P^2O^5, 3CaO), CaF^2$ renfermant 7,94 p. 100 de CaF^2, le fluor pouvant être remplacé partiellement par du chlore ;

2° Les *phosphorites* des gîtes filoniens en amas (Quercy) ;

3° Les *phosphates sédimentaires* (Tunisie, Floride, etc.), qui ont sensiblement la même composition que les apatites avec en plus les impuretés habituelles des calcaires, c'est-à-dire de l'argile, Fe^2O^3, rarement MnO^2, un peu de MgO, du quartz et des matières organiques, comme le montre l'analyse suivante :

Phosphate de Beauval (Somme).

P^2O^5	35,63 p. 100
CO^2	3,95 —
CaO	49,67 —
Fe^2O^3	1.16 —
A reporter	90,41 p. 100

Report	90,41 p. 100
Al^2O^3	0,38 —
MgO.	0,48 —
SO^3.	0,98 —
Mat. org.	2,20 —
Fluor. alcalis	6,15 —
Total.	100,60 p. 100

Les phosphorites ont des teneurs variables en fluor, et sont souvent peu fluorées.
Les phosphates de chaux sont tous attaquables par HCl et NO^3H.

On se contente le plus souvent d'y faire, par la méthode au citrate, le dosage de l'a. phosphorique qui en fait toute la valeur; mais on a aussi quelquefois à faire leur analyse complète, notamment en vue de la fabrication des superphosphates, la qté d'SO^4H^2 à employer dans le traitement dépendant de celle de chaque oxyde contenu dans le minéral naturel.

a. **Méthode de A. Carnot modifiée**. — Nous donnerons comme méthode d'analyse complète celle de A. Carnot (*Ann. Min.*, (9), **3**, 158; 1893), avec quelques variantes suggérées par la pratique, d'une exactitude suffisante dans la plupart des cas : pour des dosages très précis de Fe^2O^3, Al^2O^3 et CaO nous renvoyons aux méthodes spéciales proposées par H. Lasne (Compte rendu du *Congrès de chimie appliquée* de 1900; t. I, p. 180).

1° Le *fluor* se dose par la méthode de A. Carnot sur 5 gr. après incinération pour éliminer les matières organiques.

Le *chlore* se détermine sur 1 à 2 gr. que l'on dissout dans NO^3H et d'où l'on précipite Cl par NO^3Ag (en liq. nitrique, P^2O^5 ne gêne pas).

CO^2 se dose sur 2 gr. en attaquant par NO^3H et recueillant dans $BaCl^2$ amm.

Ces trois dosages sont laissés de côté dans les analyses industrielles.

2° *Eau hygrométrique*. — Se détermine sur un poids assez fort (20 gr. p. e.) rapidement pulvérisé, puis chauffé longtemps à l'étuve entre 105 et 110°. On refroidit dans un exsiccateur et pèse. La matière ainsi desséchée est très hygrométrique et doit être conservée en vase bouché, pour faire les prises d'essai suivantes, qui doivent être pesées en double verre de montre.

3° *Perte par calcination au rouge*. — On calcine longtemps au rouge vif 2 gr. bien pulvérisés : la perte de poids représente CO^2, l'eau combinée (de l'argile, du gypse, etc.) et les matières organiques.

4° *P^2O^5, oxydes, résidu insoluble*. — On attaque 5 gr. par HCl concentré, évapore à sec et reprend par HCl à plusieurs reprises pour éliminer le fluor et insolubiliser SiO^2, puis on reprend finalement par 80 cmc. d'eau chaude à 10 p. 100 d'HCl concentré, et laisse digérer 1/2 h. à 100° pour retransformer en acide ortho- l'a. pyrophosphorique formé dans les évaporations à sec.

On filtre sur petit filtre taré, sèche à 100° et pèse le résidu insol. comprenant les matières organiques avec des matières minérales. On calcine et repèse : la différence de poids représente les matières organiques, et le poids final représente SiO^2 et l'argile de la prise d'essai, moins la silice qui s'est dégagée à l'état de SiF^4 dans l'attaque. Si le résidu insol. contient encore de la silice, on doit ajouter au poids trouvé 0,795 de SiO^2 par unité de fluor contenu dans la prise d'essai, si l'on a fait le dosage 1°. S'il n'en contient pas, la qté de SiO^2 ne peut être déterminée que par un dosage spécial (130 *a*) ; son dosage ne présente d'ailleurs pas d'intérêt en général. La liq. filtrée est étendue à 500 cmc. en ballon jaugé pour les diverses prises d'essai.

P^2O^5 total se dose sur 50 cmc., (0gr,5) par la méthode au citrate (104 *b*). Pour cela, on y ajoute NH^3 goutte à goutte jusqu'à trouble persistant, dissout 10 gr. d'a. citrique dans une petite qté d'eau et verse goutte à goutte cette liq. dans la sol. du phosphate qui s'éclaircit. On rajoute alors peu à peu NH^3 jusqu'à réaction alcaline, en suivant au tournesol, dans la sol. qui reste limpide à cause du grand exc. de citrate. On verse alors 50 cmc. de mixture magnésienne au chlorure, et au bout d'1/4 d'h., le pr. étant déjà presque entièrement formé, on rajoute à la liq. le 1/4 de son vol. en amm. concentrée, laisse reposer à froid du jour au lendemain et recueille le pr. de PO^4MgAm qu'on purifie et traite comme il a été dit au phosphore. L'opération se fait dans un grand verre ou un vase cylindrique pour pouvoir détacher le pr. adhérent aux parois avec un agiteur muni d'un caoutchouc.

La teneur en phosphate tribasique P^2O^5, 3CaO s'obtient en multipliant par 2,184 le poids de P^2O^5 trouvé.

Les *oxydes métalliques* se dosent sur 100 cmc. (1 gr.) par la méthode dite *à l'acétate* basée sur ce que les phosphates de Ca et de Mg précipités *à froid* sont sol. dans l'a. acétique très étendu tandis que ceux d'Al^2O^3 et Fe^2O^3 y sont insol. On sature donc la prise d'essai par NH^3 dilué versé goutte à goutte, en refroidissant le ballon sous un jet d'eau à partir du moment où le pr. formé ne se redissout plus que lentement dans l'acide restant libre, et l'on verse NH^3 en s'arrêtant dès qu'un papier de tournesol rouge placé dans la liq. commence à bleuir. A ce moment on verse très lentement et goutte à goutte, en agitant, de l'a. acétique jusqu'à ce que la couleur du papier revienne au rouge vineux, après quoi on rajoute à la liq. 2 p. 100 de son vol. en a. acétique concentré : on laisse alors digérer 1 h. à froid, en agitant fréquemment pour redissoudre les phosphates de Ca et Mg.

Le pr. contenant PO^4Al et PO^4Fe est jeté sur filtre et lavé à l'eau chaude très légèrement acétique. Si le pr. n'est que de quelques mgr. on le calcine tel quel, et prend la moitié de son poids comme représentant $Al^2O^3 + Fe^2O^3$ dont il est alors inutile de faire la séparation (PO^4Al contient en effet 41,84 p. 100 d'Al^2O^3, et PO^4Fe 52,92 de Fe^2O^3). Si le pr. est abondant, on le redissout encore humide sur filtre par HCl dilué bouillant, rajoute un peu de phosphate d'amm. dans la liq., laisse refroidir, verse de l'hypo. et fait bouillir pour précipiter PO^4Al, filtre, puis dans le filtrat précipite Fe par Am^2S, etc. (213 *f*).

La liq. acétique contenant Ca et Mg, est additionnée d'oxalate d'amm. en excès (à froid pour ne pas entraîner Mg) ; on laisse reposer 24 h. et recueille l'oxalate de Ca comme il sera dit à la séparation de Mg d'avec Ca (179 *b*). Le filtrat contient MgO avec P^2O^5 en excès : il suffit de rendre très amm. pour que Mg précipite sous forme de PO^4MgAm qu'on filtre et calcine.

S'il y avait Mn en qté notable reconnu par l'essai habituel de V. S. (201 *c*), on devrait le doser sur une prise d'essai spéciale par la méthode de Volhard (203 *a*) comme s'il s'agissait d'un minerai de Mn, sans s'inquiéter de P^2O^5 : la réaction de Volhard se produit en effet, que le Mn soit dissous, ou précipité à l'état de phosphate. Il faudrait alors griller au préalable la matière organique qui agirait sans cela sur le caméléon. Le plus souvent, d'ailleurs, il n'y a que des traces de Mn qu'il est inutile de doser et qui suivent généralement le Mg jusqu'à sa précipitation à l'état de PO^4MgAm.

b. **Superphosphates.** — L'analyse se fait comme pour un phosphate ordinaire avec cette particularité que l'on a à y doser SO^3, ce qui se fait sans difficulté dans la liq. HCl après insolubilisation de SiO^2.

Dans les essais industriels, on a l'habitude de doser, en outre de P^2O^5 total : 1° *P^2O^5 sol. dans l'eau*, qui correspond au phosphate monocalcique contenu dans le superphosphate ; 2° *P^2O^5 sol. dans le citrate d'ammoniaque* (dit « assimilable ») qui comprend, outre le P^2O^5 sol. dans l'eau, le P^2O^5 *rétrogradé*, c'est-à-dire celui du phosphate monocalcique transformé en phosphate tricalcique par action du CO^3Ca en exc. non attaqué par SO^4H^2 si la qté employée de celui-ci a été insuffisante, ou le mélange mal fait.

Ces deux dosages n'ont qu'une valeur relative parce qu'il arrive fréquemment que de l'a. sulfurique soit resté à l'état libre, par malaxage insuffisant, et dans ce cas l'épuisement par l'eau du superphosphate met en sol. cet a. sulfurique libre qui dissout le phosphate tricalcique naturel ayant echappé à l'action de l'a. sulfurique ou provenant de la rétrogradation. De plus, si le phosphate contenait de la magnésie, comme elle se trouve dans le superphosphate à l'état de sulfate ou de phosphate acide sol. dans l'eau, il arrivera, dans l'épuisement par le citrate d'amm. qu'une partie de P^2O^5 sol. dans celui-ci se reprécipitera à l'état de PO^4AmMg : il faut donc éliminer au préalable les sels sol. de Mg par un lavage à l'eau pure et opérer le traitement au citrate d'amm. sur le résidu ainsi débarrassé de magnésie. Les deux liq. réunis après coup contiennent alors tout l'a. phosphorique modifié par l'action de l'a. sulfurique pendant la fabrication du superphosphate.

Le lavage à l'eau doit d'ailleurs être fait rapidement pour éviter le plus possible l'action de l'a. sulfurique libre sur le phosphate naturel non transformé.

Voici en définitive la méthode conventionnelle adoptée par le Comité des stations agronomiques (Bull. du Ministère de l'Agriculture, 1897) :

Le produit est passé au tamis de 1 mm. de mailles. On en pèse 1gr,50 que l'on dépose dans un mortier de verre, ajoute environ 20 cmc. d'eau distillée et délaye légèrement sans broyer. Après 1 min. de repos, on décante sur filtre sans pli, et recueille le filtrat dans un ballon jaugé de 150 cmc. On renouvelle l'addition d'eau et les décantations trois ou quatre fois, en opérant très rapidement ; puis on broie très finement la matière, la fait passer sur le filtre et la lave jusqu'à parfaire le vol. du ballon jaugé, dont on rend le liq. homogène.

L'a. phosphorique sol. dans l'eau se dose sur 100 cmc. (1 gr.) qu'on additionne de 20 cmc. de citrate d'amm. (400 gr. d'a. citrique dissous dans l'amm. à 22° et amenés à 1 lit. avec cet amm.) puis de 50 cmc. d'amm. et 10 cmc. de liq. magnésienne (à 150 gr. de $MgCl^2$ cristallisé et 150 gr. d'AmCl dans 1 lit.) : on ajoute finalement un vol. d'amm. égal au tiers du vol. total.

L'a. phosphorique sol. dans le citrate d'amm. s'obtient en introduisant le filtre contenant la matière lavée dans un ballon jaugé de 150 cmc. avec 60 cmc. de citrate d'amm., agite pendant 1 h. et laisse reposer 12 h. ; on amène le vol. à 150 cmc., agite et filtre le liq. dont on prélève 100 cmc. (correspondant à 1 gr. de matière primitive) qu'on précipite comme ci-dessus.

Si l'on veut le total de l'a. phosphorique sol. dans l'eau et dans le citrate, on réunit 100 cmc. de chacune des deux liqueurs précédentes, qu'on précipite de même, mais sans addition de citrate.

Il est à remarquer que lorsqu'on fait la dissol. du superphosphate dans l'eau, on obtient souvent un liq. louche, les eaux de lavage ayant mis en suspension des matières siliceuses extrêmement fines. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit d'ajouter au liq., avant d'en compléter le vol., quelques gouttes d'HCl, puis, le vol. complété, de filtrer : on obtient alors un liq. limpide, sur lequel on prélève les 100 cmc. destinés à l'analyse.

RADIUM

Ra = 226,4

Etat naturel. — Le radium existe dans un petit nombre de minéraux contenant de l'uranium : c'est la *pechblende* (minerai d'uranium que l'on trouve à Joachims thal en Bohème) qui contient le plus de radium (0gr,2 de Ra par tonne) et c'est de ce minerai qu'on l'extrait.

175. Propriétés analytiques et recherche du radium

Au point de vue analytique, le radium se rapproche complètement du baryum qui est d'ailleurs généralement associé au radium dans ses gisements. Les sels de

Ra sont isomorphes de ceux du baryum, mais, sauf l'azotate, ils sont généralement moins sol.; le sulfate et le carbonate, insolubles, accompagnent le baryum dans ses précipitations ; le bromure est beaucoup moins sol. que celui de Ba dans l'eau bromhyrique : c'est cette propriété qui permet une séparation approximative.

Les sels de radium sont lumineux et émettent des radiations impressionnant les plaques photographiques, et rendant l'air conducteur de l'électricité; leurs solutions dans l'eau se décomposent peu à peu en dégageant de l'hélium (101).

Recherche du radium dans les minéraux radifères. — Elle peut se faire soit avec des app. électriques en se basant sur la rapidité de décharge d'un électroscope relié à la terre au moyen d'un conducteur interrompu par un espace où l'on intercale la substance radioactive, soit, plus grossièrement, en comparant l'impression photographique donnée sur une plaque sensible, recouverte d'un papier noir, par l'échantillon en poudre et par une substance radifère connue, pendant un temps déterminé.

Extraction du radium de la pechblende. — Le radium s'extrait des résidus du traitement de la pechblende pour uranium. Ce traitement se faisant par les acides sulfurique et azotique, le radium est contenu dans les résidus à l'état de sulfate. On épuise ces résidus par HCl pour enlever le plomb, puis on les traite par CO^3Na^2 concentré et bouillant, on redissout les carbonates insol. par HCl, et précipite SO^4Ba radifère. On retransforme en carbonates puis en bromures, qu'on sépare par cristallisations fractionnées, en suivant au spectroscope. Le radium est caracterisé par trois raies très brillantes :

$$\lambda = \begin{cases} 468,2 \text{ !!! dans le bleu.} \\ 434,1 \text{ !!! — indigo.} \\ 381,5 \text{ !!! — violet.} \end{cases}$$

Il colore en carmin la flamme du bec Bunsen.

MAGNÉSIUM

Mg = 24,32

Etat naturel. — Le magnésium se rencontre surtout à l'état de carbonate double de Ca et Mg ou *dolomie*, de chlorure double de K et Mg ou *carnallite* KCl, $MgCl^2$, $6H^2O$, et de sulfate de Mg dans les eaux minérales et l'eau de mer. Il existe dans d'autres minerais moins abondants : le carbonate de Mg ou *giobertite*, des silicates hydratés, silicates simples, *talc*, *stéatite*, écume de mer ou *magnésite;* silicates complexes, *serpentine* (Mg avec Fe), *garniérite* (Mg avec Ni); enfin des silicates complexes anhydres, *amphibole* (Mg avec Ca, Fe, Al), *hornblende*, *amiante*, *micas*, *grenats*, etc. Comme minéraux rares, on peut citer le *périclase* (MgO), et le *spinelle* (Al^2O^3, MgO).

176. Propriétés analytiques des composés du magnésium.

Le magnésium se rattache par ses propriétés et celles de ses composés, d'une part aux métaux alcalins et alcalino-terreux, d'autre part aux métaux du groupe du fer et surtout au zinc, avec lesquels il présente des relations d'isomorphisme telles que l'on désigne souvent sous le nom de série *magnésienne* la série des métaux : Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Co et Zn.

Mg est un élément divalent comme Ca et Zn, ne formant qu'un seul chlorure $MgCl^2$ et un seul oxyde MgO, qui ont les plus grandes analogies avec $ZnCl^2$ et ZnO. La magnésie MgO est une poudre blanche, légère, à peu près insol. dans l'eau, bleuissant cependant un papier de tournesol humide. Elle se combine avec l'eau pour donner l'hydrate $Mg(OH)^2$ qui absorbe lentement CO^2 de l'air et qu'une faible chaleur déshydrate complètement; MgO est fixe aux temp. les plus élevées.

Les sels de Mg sont en général incolores, neutres ou légèrement acides aux réactifs colorés. Les chlorure, azotate et sulfate sont très sol. dans l'eau, le fluorure peu sol., le carbonate et la plupart des autres sels insol. ; le chlorure et l'azotate sont très sol. dans l'alcool comme les composés correspondants du calcium. Les sels de Mg insol. dans l'eau sont généralement sol. dans HCl.

La chaleur décompose les sels de Mg à acide volatil ; les sol. de sels haloïdes sont même décomposées presque complètement par l'évaporation à sec, en MgO et acide qui se dégage. Le sulfate résiste jusqu'au rouge. L'azotate est décomposée un peu au-dessus de 100° en acide et nitrate basique qui se décompose ensuite au rouge, et même à une temp. beaucoup plus basse s'il y a des azotates de Fe et Al en présence.

Les sels de Mg ont, comme ceux de Zn, une tendance marquée à former des sels doubles ammoniacaux solubles ; aussi la plupart des réactifs qui donnent en sol. neutre des pr. insol. ou peu sol. n'en produisent généralement pas en présence de sels amm. : il n'y a d'exception absolue que pour les phosphates alcalins qui donnent un pr. insol. de phosphate ammoniaco-magnésien en présence de sels amm. Aussi la marche des analyses donnant presque toujours des sels amm., est-ce généralement par ce procédé qu'on reconnaît et dose le magnésium ; les arséniates agissent de même.

Caractères distinctifs des sels de magnésium.

H^2S et ***Am^2S***. — Rien.

KOH ou ***$Ca(OH)^2$***. — Pr. blanc d'hydrate de Mg complet à l'ébullition, insol. dans un excès de R., sol. dans AmCl. Si la liq. contient déjà AmCl, l'addition d'alcalis ne produit de pr. qu'à l'ébullition avec un excès d'alcali.

Amm. — Pr. blanc partiel en sol. neutre ; rien en liq. acide, à cause de la formation de sel amm. ; rien si AmCl a été ajouté au préalable.

CO^3Na^2. — Pr. blanc d'hydrocarbonate de Mg, complet à l'ébullition, sol. dans CO^2 ; en liq. acide ou étendue, rien à froid, mais pr. par ébullition. Le pr. est sol. dans AmCl qui empêche sa formation.

CO^3Am^2. — Pr. blanc d'hydrocarbonate, incomplet ou nul à froid avec le carbonate d'amm. ordinaire (sesquicarbonate) ; avec du carbonate neutre, il se forme un précipité cristallin à froid, à peu près complet à la longue, de $(CO^3)^2 MgAm^2, 4H^2O$; pas de pr. si la liq. contient AmCl en excès.

Bicarbonates alcalins. — Rien à froid ; pr. à l'ébullition par suite de la destruction du bicarbonate de Mg : c'est une réaction très caractéristique du Mg mais qui ne se produit qu'en sol. assez concentrée.

Phosphate de soude. — En sol. neutre et concentrée, pr. blanc de $PO^4MgH, 7H^2O$ mélangé de phosphate trimagnésique ; si la liq. est étendue, rien à froid et, par ébullition, pr. de phosphate trimagnésique $(PO^4)^2Mg^3, 7H^2O$.

Si, avant de verser le phosphate de soude, on ajoute AmCl puis de l'amm., il se produit, même en liq. très étendue, un pr. blanc cristallin, complet à froid, de *phosphate ammoniaco-magnésien* $PO^4MgAm, 6H^2O$, formant fac[t] des sol. sursaturées et ne se déposant que lentement en liq. très étendue ; le pr. est favorisé par le frottement avec un agitateur sur les parois du verre. Ce pr. est sol. dans les acides même faibles comme l'a. acétique ; il n'est pas empêché par le citrate d'amm.

Oxalate d'ammoniaque. — Pr. blanc incomplet d'oxalate de Mg mélangé d'oxalate amm.-magnésien ; diminué de plus en plus s'il y a AmCl préexistant, sans que la suppression soit complète en présence des sels de Ca. Le pr. est sol. dans l'eau légèrement acétique (différence avec Ca).

Acides sulfurique, fluosilicique ; chromate de potasse. — Rien.

Bec Bunsen. — Il ne se produit ni coloration de flammes, ni perles colorées avec le borax. MgO imprégné de nitrate de cobalt dilué, et calciné, donne une poudre rose.

Recherche du magnésium. — Après avoir éliminé les métaux des groupes précédant les métaux alcalino-terreux par H^2S et Am^2S, on ajoute du citrate d'amm. puis du phosphate de soude; s'il n'y a pas de pr. immédiat, on frotte les parois du verre avec un agitateur, et s'il se forme des traces blanches, laisse reposer 12 h. à froid. On redissout le pr. par quelques gouttes d'a. nitrique et reprécipite par l'amm. : le liquide étant alors concentré, on a un pr. immédiat. L'aspect cristallin du phosphate amm.-magnésien et sa tendance à adhérer aux parois des récipients, rendent le pr. très caractéristique.

DOSAGE DU MAGNÉSIUM

Le magnésium se dose presque toujours pondéralement; on peut aussi dans certains cas employer des dosages volumétriques.

177. Dosage pondéral du magnésium.

La magnésie est dosée quelquefois à l'état de MgO pure ou de sulfate anhydre SO^4Mg, presque toujours à l'état de pyrophosphate $P^2O^7Mg^2$ obtenu par calcination du phosphate amm.-magnésien.

100 p. MgO	correspondent à	60,32 p. de Mg.
— SO^4Mg	—	33,49 p. de MgO.
— $P^2O^7Mg^2$	—	36,21 p. —

a. **Dosage à l'état de MgO**. — La magnésie n'est sol. que dans 83 000 p. d'eau froide ou bouillante ; elle est plus sol. dans les solutions de KCl ou NaCl, très sol. dans AmCl. Comme la magnésie a un pouvoir absorbant considérable, on ne peut pas obtenir de MgO pure par précipitation au moyen des alcalis, et lorsqu'on emploie ce procédé pour des séparations, notamment en se servant d'eau de baryte, on ne doit pas peser telle quelle la magnésie précipitée, qu'on redissout par HCl et reprécipite comme phosphate amm.-magnésien en présence de citrate comme en *c*.

On ne pèse Mg à l'état de MgO que lorsqu'on a Mg seul en sol. azotique ou à l'état de sel à acide organique : par évaporation et calcination au R. V., on a un résidu de MgO pure. Elle est très hygrométrique et sa pesée est difficile.

b. **Dosage à l'état de SO^4Mg**. — Cette méthode peut s'employer si l'on a Mg en sol. HCl, seul ou avec des sels amm. On détruit ceux-ci au préalable par ébullition avec de l'E. R. (parce que SO^4Am^2 serait difficile à expulser), ajoute SO^4H^2 en excès, puis calcine au R. S. et obtient SO^4Mg.

c. **Dosage à l'état de $P^2O^7Mg^2$**. — La pr. à l'état de phosphate amm.-magnésien et la pesée sous forme de $P^2O^7Mg^2$ s'appliquent à tous les cas.

On a déjà vu à propos du dosage de l'a. phosphorique (104 *a*) que la précipitation doit se faire à froid en liq. contenant AmCl et le 1/4 environ de son vol. en amm. concentrée : l'insolubilité du phosphate amm. magnésien est complète avec un léger excès de phosphate alcalin (de Na ou Am). S'il y a des métaux alcalino-terreux dans la sol., il faut les précipiter au préalable par CO^3Am^2, ou ajouter du citrate d'amm. avant de saturer l'acide par l'amm. et d'ajouter AmCl, Am et le phosphate alcalin.

178. Dosages volumétriques du magnésium.

On peut transformer la pesée du pr. à l'état d'oxyde ou de phosphate amm.-magnésien en procédés de dosage volumétrique un peu plus rapides mais toujours moins précis que les dosages en poids.

1° On ajoute à la sol., exempte de sels amm., de la potasse en excès et l'on fait bouillir; on filtre et lave le pr. de $Mg(OH^2)$ et le dissout dans un vol. déterminé d'HCl titré. On ajoute du tournesol, puis titre l'excès d'HCl non saturé par la magnésie, au moyen de potasse titrée.

2° On peut traiter le pr. de phosphate amm.-magnésien par la méthode de dosage volumétrique aux sels d'urane (104 *c*).

179. Séparations du magnésium.

Par H^2S, Am et Am^2S, on amène aisément le magnésium à n'être plus en sol. qu'avec les métaux alcalino-terreux et alcalins ; il n'y a donc à considérer que la séparation du magnésium d'avec ces métaux.

a) **Magnésium et métaux alcalins.** — On peut employer deux procédés : la méthode à la chaux, très expéditive et d'une application générale, et la méthode au phosphate d'amm. plus précise, mais beaucoup plus longue.

1° Méthode à la chaux. — La solution neutre, ou légèrement acidulée par HCl ou NO^3H, et ne contenant pas de sels amm. (qu'on élimine au besoin, s'il y en a, par évaporation à sec et calcination préalable) est additionnée de lait de chaux en léger excès et portée à l'ébullition. Le pr., recueilli sur filtre et lavé à l'eau bouillante, contient MgO avec un peu de chaux; on le dissout sur filtre par HCl dilué et chaud, ajoute de l'a. citrique en qté suffisante pour maintenir Ca en sol., puis de l'amm. et précipite Mg seul par le phosphate d'amm.

Le filtrat primitif contient les sels alcalins avec un peu de chaux en sol. On précipite la chaux par CO^3Am^2 en léger excès, chauffe à 70°, filtre, ajoute au filtrat quelques gouttes d'oxalate d'amm. pour précipiter les dernières traces de chaux, et le liq. filtré à nouveau ne contient plus que les métaux alcalins avec un excès de sels amm. : on y dose les alcalis comme on l'a déjà vu (160 *c*).

Comme la magnésie n'est pas rigoureusement insol. dans l'eau, il en reste des traces avec les métaux alcalins; mais dans la plupart des cas, ces traces sont négligeables.

Si l'a. sulfurique ne gêne pas pour le dosage des alcalis, on peut se servir d'eau de baryte à la place de la chaux et éliminer l'excès de baryte par SO^4H^2 dans le filtrat : l'avantage de cette méthode (Liebig) est qu'on a seulement très peu de baryte entraînée avec la magnésie précipitée, et qu'on peut s'en débarrasser facilement par une goutte d'a. sulfurique ajoutée à la sol. HCl du précipité.

2° Méthode au phosphate d'ammoniaque. — A la liq. HCl on ajoute un excès d'amm. et de AmCl, s'il n'y en a pas déjà, puis du phosphate d'amm. ; on laisse déposer 12 h. le phosphate amm.-magnésien. On le filtre, évapore à sec le filtrat et calcine légèrement pour expulser AmCl, redissout dans l'eau et ajoute de l'acétate de plomb pour précipiter l'a. phosphorique. On filtre, élimine le Pb par H^2S et refiltre : la liq. ne contient plus que les métaux alcalins à l'état de chlorures.

b) **Magnésium, métaux alcalino-terreux et alcalins.** — Cette séparation a été déjà vue (170) à propos des métaux alcalino-terreux : Ba, Sr, Ca, sont précipités par CO^3Am^2 à chaud, en liq. assez étendue, avec un excès d'AmCl suffisant pour maintenir Mg en sol. ; le filtrat contient Mg avec les alcalis, et l'on retombe sur le cas précédent.

c) **Cas particuliers.**

1° Baryum ou strontium, et magnésium. — On précipite Ba et Sr par l'a. sulfurique, puis dans la liq. filtrée, on précipite Mg à l'état de phosphate amm.-magnésien.

2° Calcium et magnésium. — S'il y a très peu de Ca, on peut précipiter Ca par l'oxalate d'amm. en liq. amm. avec un grand excès de AmCl, en abandonnant 12 h. à froid dans une capsule. On lave par décantation, sur filtre, redissout le pr. par HCl dans la même capsule, rajoute de l'amm. et de l'oxalate d'amm., fait bouillir et jette le pr. sur le filtre : on a ainsi tout Ca dans le pr. et Mg dans les filtrats réunis.

S'il y a beaucoup de calcium, il vaut mieux précipiter Ca par l'oxalate d'amm. en liq. acétique qui maintient l'oxalate de Mg en sol. Si l'on est parti d'une liq. HCl, on rend la liq. purement acétique comme d'habitude (9 *e*) et ajoute de l'oxalate d'amm., *à froid;* on laisse reposer 12 h. à froid, décante le liq. clair sur filtre, lave par décantation plusieurs fois et chauffe alors le pr. pour le rendre filtrable.

3° Calcium et magnésium avec acide phosphorique. — La liq. HCl ou nitrique est neutralisée par l'amm., puis additionnée d'un peu d'HCl dilué jusqu'à dissolution exacte du louche produit par l'excès d'amm., enfin d'acétate alcalin pour rendre la liq. exclusivement acétique. On ajoute une sol. neutre de Fe^2Cl^6 en qté suffisante pour précipiter tout P^2O^5 (le pr. est alors de couleur ocreuse) on laisse déposer le phosphate ferrique à froid, filtre, précipite l'excès de fer par l'amm. ajoutée au filtrat bouillant qui ne contient plus que Ca et Mg en sol. amm. ; on retombe ainsi sur le cas précédent. Dans le pr. on dose P^2O^5 en reprenant par Am^2S qui laisse le fer insol. et fait passer P^2O^5 en sol. amm. où on le précipite par la mixture magnésienne.

180. Analyse des minéraux du magnésium.

L'analyse des minéraux du magnésium ne présente aucune particularité et rentre dans des cas déjà vus.

La *dolomie* (carbonate de Mg et Ca avec oxydes de fer et Mn, argile, quartz, etc.) s'analyse comme un calcaire (172).

La *magnésite* (hydrosilicate de Mg avec Fe^2O^3, argiles, carbonates alcalino-terreux, etc.) s'analyse comme les silicates attaquables par

les acides; si elle n'est pas complètement attaquée, on fond le résidu avec CO^3NaK.

Le dosage de CO^2 dans ces minerais se fait par le $BaCl^2$ ammoniacal.

GLUCINIUM

Gl = 9,1

Etat naturel. — Le glucinium se rencontre dans quelques silicates, notamment : l'*émeraude* Al^2O^3, 3GlO, $6SiO^2$, dont il existe des gisements importants près de Limoges; la *phénakite* SiO^2, 2GlO, etc. Il existe à l'état d'aluminate dans le *chrysobéryl* ou *cymophane* Al^2O^3, GlO.

181. Propriétés analytiques des composés du glucinium.

Le glucinium par ses composés a des propriétés intermédiaires entre le magnésium et l'aluminium. Il fonctionne comme divalent et ne forme qu'un seul oxyde, la glucine GlO, poudre blanche, légère et fixe, ressemblant à MgO et Al^2O^3. La glucine est insol. dans l'eau, sol. dans les acides, très lentement si elle a été calcinée au rouge. L'hydrate $Gl(OH)^2$ se dissout facilement dans les acides ainsi que dans KOH, NaOH et CO^3Am^2 : ces sol. sont peu stables et déposent $Gl(OH)^2$ par ébullition prolongée. L'hydrate, gélatineux, absorbe CO^2 comme la magnésie; après calcination au rouge, il devient totalement insol. dans les lessives alcalines.

La fusion avec les alcalis caustiques et les carbonates alcalins ne donne lieu à aucune combinaison (différence avec Al^2O^3, analogie avec MgO).

Les sels neutres de Gl sont plus acides que ceux de Mg et rougissent franchement le tournesol; presque tous sont sol. dans l'eau et ont un goût douceâtre, puis astringent. Les sels le moins sol. sont l'hydrocarbonate, le phosphate et l'arséniate. L'action de la chaleur est exactement la même que sur les sels de Mg.

Le sulfite est très sol. et assez stable : sa sol. peut être portée plusieurs heures à l'ébullition sans laisser déposer de glucine. C'est la différence la plus nette avec l'Al dont le sulfite précipite entièrement Al^2O^3 par ébullition prolongée, et c'est grâce à cette particularité qu'on peut séparer assez exactement Al et Gl dans l'analyse de l'émeraude.

Caractères distinctifs des sels de glucinium. — L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les sels de Gl.

Am^2S. — Pr. blanc d'hydrate, insol. dans un excès de R., avec dégagement d'H^2S.

KOH ou NaOH. — Pr. blanc sol. dans un excès de R. (différence avec Mg), reprécipité par AmCl (comme Al). Les sol. dans la potasse, étendues, déposent GlO par ébullition prolongée (différence avec Al). L'a. tartrique empêche la précipitation par KOH (comme Al).

Amm. — Pr. blanc, presque insol. dans un excès de R., sol. lentement dans CO^3Am^2 (différence caractéristique avec Al).

Carbonates de K, Na ou Am. — Pr. blanc de carbonate, sol. dans un excès de R., à froid; il faut un grand excès avec CO^3K^2, moindre avec CO^3Am^2 (différence avec Al^2O^3 que ne redissolvent pas les carbonates alcalins). Par ébullition, on reprécipite un carbonate basique de GlO.

Phosphate d'ammoniaque. — Pr. blanc, volumineux, de phosphate double, même en présence de citrate d'amm. (différence avec Al); mais s'il y a beaucoup d'Al en présence, GlO ne précipite pas en présence de citrate.

Chalumeau. — La glucine calcinée au F. O. avec du nitrate de cobalt, ne donne pas de poudre bleue comme l'alumine.

Recherche qualitative de la glucine. — La glucine suit l'alumine, notamment en précipitant par l'amm. ou en redissolvant par la potasse. Le pr. repris par HCl, puis reprécipité à froid par l'amm., est mis en digestion avec CO^3Am^2 qui redissout tout GlO avec un peu d'Al^2O^3, et la sol. portée à l'ébullition reprécipite GlO. La différence de solubilité à froid dans CO^3Am^2 suffit qualit. mais non quant. pour la séparation de Al et Gl.

182. Dosage et séparations du glucinium.

Le dosage de Gl se fait toujours à l'état de GlO.

100 p. de GlO correspondent à 36,26 p. de Gl.

Dans les analyses des minéraux du glucinium, on est toujours amené à précipiter ensemble par l'amm. la glucine avec l'alumine, ces deux hydrates étant exactement pr. de même par l'amm. ; on n'a donc à s'occuper que de leur séparation qui va être indiquée à propos de l'analyse de l'émeraude, seul minerai de Gl à considérer.

Analyse de l'émeraude. — L'émeraude contient de la silice, de l'alumine et de la glucine, avec de petites qtés de chaux, de fer et quelquefois de magnésie. Voici un exemple de composition d'émeraude de Limoges, d'après Rivot :

SiO^2	67,4
Al^2O^3	16,1
GlO	14,3
CaO	0,5
Fe^2O^3	0,7
Total	99,0

Dans les émeraudes vertes, le fer est remplacé par du chrome. Il n'y a pas d'alcalis dans les émeraudes ordinaires (Limoges, p e.). Certaines espèces (béryls roses de Madagascar) contiennent Na^2O, Li^2O et Cs^2O (cf. Lacroix et Rengade, *Bull. Soc. Min.*, **34**, 123 ; 1911). Les émeraudes sont inattaquables par les acides ; leur analyse se fait comme il suit :

On fond 2 gr. de minerai bien pulvérisé avec 6 gr. de CO^3NaK en creuset de platine, reprend par HCl et insolubilise la silice comme pour l'analyse ordinaire des silicates. Après séparation de la silice, la liq. HCl est additionnée d'amm. en excès et portée à l'ébullition : on a un pr. complet d'alumine, glucine et Fe^2O^3; il reste en sol. Ca et Mg qu'on dose dans le filtrat.

Le pr. est redissous par HCl sans excès, puis reprécipité par l'amm. à 50°. On décante, lave à l'eau plusieurs fois, et réunit ces eaux de lavage au filtrat précédent pour y doser Ca et Mg. On met en suspension le pr. dans de l'eau *froide* (bouillie au préalable pour expulser l'oxygène dissous) et l'on fait passer un courant de SO^2 qui redissout tous les oxydes en réduisant Fe^2O^3 à l'état de FeO; si l'on avait précipité les hydrates à l'ébullition, ils seraient devenus grenus et ne se dissoudraient plus complètement dans SO^2. Il faut éviter soigneusement toute action oxydante pouvant donner SO^3 qui maintiendrait ensuite Al^2O^3 en sol. Une fois les hydrates dissous dans SO^2, on fait bouillir; SO^2 en excès se dégage, Al^2O^3 (et Cr^2O^3, s'il y en a) se déposent et l'on filtre.

Il reste en sol. Gl et Fe à l'état de sulfites. On ajoute HCl en léger excès, fait bouillir pour expulser SO^2, peroxyde le fer par un peu d'a. nitrique et laisse refroidir. On additionne à froid de CO^3Am^2 en excès; le fer se précipite tandis que la glucine se redissout. On filtre et l'on précipite la glucine de la solution par ébullition prolongée.

S'il y avait du chrome, on le reconnaîtrait à la teinte verdâtre que prendrait Al^2O^3 calciné: si la coloration est forte, on fond, après pesée, avec CO^3K^2 et du nitre pour transformer Cr^2O^3 en chromate (196) où l'on dose Cr.

CHAPITRE XII

GROUPE DES MÉTAUX TERREUX

Les métaux de ce groupe sont caractérisés par la propriété qu'ont leurs sels en solution d'être précipités par Am^2S à l'état d'hydrates, de couleur généralement blanche et sans action sur le tournesol. Ce groupe comprend l'aluminium, le gallium, l'indium et les métaux dits « des terres rares » dont les principaux sont le zirconium, le thorium et le cérium.

ALUMINIUM

Al = 27,1

Etat naturel. — L'aluminium se rencontre à l'état d'alumine libre ou combinée avec la silice, l'a. sulfurique, etc. Les gisements les plus abondants sont les *argiles* ou silicates d'alumine hydratés, les *feldspaths* ou silico-aluminates alcalins, l'*alunite* ou sulfate double d'Al et K, la *bauxite*, alumine hydratée plus ou moins ferrugineuse, la *cryolithe*, fluorure double d'Al et Na, etc.
L'alumine cristallisée forme le *corindon*, le *rubis*, le *saphir* et, mélangée de Fe^3O^4, l'*émeri*.

183. Propriétés analytiques des composés de l'aluminium.

L'aluminium est un élément trivalent qui, par les propriétés de ses composés, se classe entre le magnésium et le groupe du fer. Il se rattache au Mg par l'instabilité de son sulfure en présence de l'eau et au fer par l'isomorphisme de nombreux composés avec ceux de Fe^2O^3.

Il ne forme qu'un seul chlorure Al^2Cl^6, et un seul oxyde Al^2O^3 à fonction tantôt basique (base faible), tantôt acide : son sulfate forme des *aluns* avec les sulfates alcalins.

Le seul composé à considérer en analyse est l'alumine Al^2O^3, ses hydrates, et ses sels.

a. **Alumine**. — L'alumine anhydre et fortement calcinée est à l'état cristallin; elle est insol. dans l'eau et ne se combine pas à elle, mais elle est très hygrométrique et l'on doit la peser rapidement au sortir de l'exsiccateur.

Al^2O^3 calcinée est insol. dans les liq. alcalines, à peine sol. dans NO^3H dilué, un peu mieux dans HCl concentré, mieux encore dans SO^4H^2 avec moitié d'eau, mais pas toujours complètement. Par V. S. Al^2O se combine fac[t] à la potasse ou à la soude pour former des aluminates sol. ; au R. V. elle décompose les carbonates alcalins avec dégagement de CO^2 et formation d'aluminates. Elle est également dissoute par les bisulfates de K ou Na au rouge.

Précipitée par l'amm. d'un sel d'Al, et desséchée à la temp. ordinaire, l'alumine a pour formule $Al^2O^3, 3H^2O$; elle est très volumineuse et gélatineuse au moment de la précipitation, retient énergiquement les sels de l'eau-mère par adsorption et est très difficile à laver. Elle se dissout fac[t] dans les acides et les alcalis et a toutes les propriétés de la *gibbsite* naturelle $Al^2O^3, 3H^2O$. Précipitée par AmCl d'un aluminate alcalin, l'alumine est plus dense et plus facile à laver.

L'ébullition prolongée pendant plusieurs heures de $Al^2O^3, 3H^2O$ la transforme en un corps Al^2O^3,2 aq. de même composition que le *diaspore* naturel, insol. dans les acides et les alcalis étendus.

L'alumine hydratée desséchée à 100° se contracte en petites masses fendillées, décrépitant quand on les calcine, diff[t] sol. dans les acides et les alcalis.

b. **Caractères distinctifs des sels d'aluminium**. — Les sels d'Al sont incolores, d'une saveur douce puis astringente, généralement sol. dans l'eau. Ils sont fortement hydrolysés et rougissent le tournesol. Le chlorure en sol. se décompose par évaporation à sec et calcination en laissant de l'alumine. L'azotate est décomposé vers 180° en donnant une alumine plus dense et plus facile à laver que l'alumine obtenue par précipitation. Le sulfate résiste jusqu'à 450° et il faut chauffer longtemps au R. V. pour éliminer les dernières traces d'SO^3.

Les sels sol. d'Al donnent avec les principaux réactifs les caractères suivants :

H^2S*, *a. fluosilicique. — Rien.

Am^2S. — Pr. blanc d'hydrate insol. dans un excès de R.

Amm. — Pr. blanc volumineux d'hydrate, très légèrement sol. dans un excès de R. ; moins sol. en présence de sels amm.

Potasse. — Pr. blanc d'hydrate avec sel basique fac[t] sol. dans un excès de R. : la sol. reste claire même à l'ébullition ; l'addition d'AmCl, déjà à froid, et plus complètement à chaud, reprécipite Al^2O^3.

Carbonates alcalins. — Pr. blanc de carbonate basique et d'hydrate, un peu sol. dans un excès de CO^3K^2 ou CO^3Na^2, très peu dans CO^3Am^2, complètement insol. dans CO^3Am^2 à l'ébullition.

A. oxalique, oxalate d'amm. — Rien.

CO^3Ca ou CO^3Ba. — Pr. complet, même à froid, d'hydrate et de sel basique.

Phosphate de soude. — Pr. blanc de PO^4Al, 4 aq. sol. dans HCl et dans KOH ; le pr. est incomplet en liq. neutre parce qu'il y a de l'acide mis en liberté dans la double décomposition avec PO^4Na^2H. Le pr. est complet avec acétate alcalin en excès, PO^4Al étant insol. dans l'a. acétique dilué.

SO^4K^2. — Pr. cristallin d'alun à froid, en sol. concentrée.

Chalumeau. — Calcinée avec du nitrate de cobalt en sol. étendue, l'alumine donne une masse bleue infusible (les phosphates alcalino-terreux donnent la même coloration).

Recherche qualitative de l'alumine. — Dans le cas général, après s'être débarrassé des métaux précipitables par H^2S en liq. acide, on applique la méthode indiquée au chapitre II (22 *e*). Le plus souvent on a seulement avec Al^2O^3, du fer, TiO^2, de la magnésie et des métaux alcalino-terreux, avec ou sans P^2O^5, le tout en sol. HCl. On peut alors rechercher fac[t] Al^2O^3 en précipitant par l'amm., fondant le pr. desséché au R. V. avec CO^3KNa, et reprenant par une lessive chaude de soude qui dissout seulement l'aluminate alcalin formé, avec l'excès de CO^3KNa et éventuellement du phosphate alcalin : on acidifie légèrement le filtrat par HCl et précipite par l'amm., puis caractérise Al dans le pr. par la coloration bleue que donne au R. V. le nitrate de cobalt avec Al^2O^3 ou PO^4Al.

DOSAGE DE L'ALUMINIUM

184. Méthodes de dosage de l'alumine.

L'aluminium est toujours dosé pondéralement, le plus souvent à l'état d'alumine anhydre Al^2O^3, quelquefois à l'état de phosphate PO^4Al :

100 p. d'Al^2O^3 correspondent à 53,02 p. d'Al.
— de PO^4Al — 41,84 p. d'Al^2O^3.

a. **Dosage à l'état d'alumine.** — L'hydrate d'Al est insol. dans l'eau pure, insol. dans le carbonate d'amm., un peu sol. dans l'amm., mais la

présence d'AmCl ou NO^3Am jointe à l'ébullition rend l'alumine absolument insol. dans les liq. faiblement amm. Les matières organiques telles que les acides tartrique ou citrique, le glucose, etc. empêchent complètement la précipitation de l'alumine, et il faut s'en débarrasser au préalable, le cas échéant, comme on l'a déjà vu pour l'élimination du citrate d'amm. (22 *e*).

La précipitation de l'alumine peut s'opérer de différentes façons et le nombre considérable de cas différents pouvant se rencontrer dans la pratique rend nécessaire d'avoir à sa disposition plusieurs procédés trouvant leur emploi dans chaque cas spécial. La precipitation peut se faire soit par l'ammoniaque, soit en profitant de la facile hydrolyse des sels d'Al à acide faible.

1° Précipitation par l'ammoniaque. — C'est la méthode la plus employée. Dans la sol. HCl ou nitrique, pas trop étendue s'il n'y a pas d'autres bases fixes, et chaude, on ajoute AmCl s'il n'y en a pas déjà, puis de l'ammoniaque en léger excès. On chauffe à l'ébullition calme qu'on maintient jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'une odeur faible d'amm ; la liq. doit en tout cas bleuir encore le tournesol : si l'on avait chauffé trop longtemps, jusqu'à expulser toute l'amm., il pourrait y avoir hydrolyse des sels amm. contenus dans la liq. et formation d'acide libre qui dissoudrait Al^2O^3.

Comme il est nécessaire de faire bouillir 10 à 15 min. et que les sol. amm. chaudes attaquent le verre, il est bon pour des analyses de haute précision d'opérer dans du platine, ou à défaut dans une grande capsule de porcelaine.

On laisse déposer le pr., décante le liq. clair sur un filtre et lave au moins 3 fois par décantation avec de l'eau bouillante (autant que possible laver complètement par décantation, l'alumine formant dans le filtre un bloc gélatineux), jette le pr. sur filtre et achève de laver complètement à l'eau bouillante.

La dessiccation à l'étuve étant très lente, on peut opérer ainsi : on replie plusieurs fois le filtre sur le pr. et dessèche dans un creuset de platine couvert, d'abord doucement, puis vivement quand il n'y a plus d'eau et que le papier charbonne : on termine au R. V. en découvrant à la fin le creuset pour brûler le carbone du filtre. Si l'on veut d'abord sécher à l'étuve avant de calciner, il faut sécher lentement et complètement, puis calciner le filtre en creuset de platine (couvert à cause des projections), puis on achève comme ci-dessus au rouge très vif.

Si la liq. primitive contient de l'a. sulfurique, on peut opérer de même à la condition qu'on puisse chauffer le pr. jusqu'au rouge blanc, temp. nécessaire pour expulser les dernières traces d'SO^3. Dans le cas contraire, le mieux est de redissoudre le pr. sur filtre par HCl dilué et chaud et de recommencer la précipitation par l'amm. dans le nouveau liq. qui ne contient plus que des traces d'a. sulfurique et donne alors un pr. pur.

Si l'eau-mère contient des sels alcalino-terreux ou alcalins, le pr. retient par adsorption plusieurs centièmes de ces bases : il faut alors opérer de même par double précipitation.

Si l'on a dû opérer dans des vases de verre et qu'on veuille faire un dosage très précis, il faut fondre Al^2O^3 calciné, et pesé, au R. S. avec du bisulfate d'amm., et reprendre par SO^4H^2 dilué qui laisse insol. SiO^2 qu'on recueille et pèse, et dont on retranche le poids.

2° Précipitation par l'hyposulfite de soude (méthode de Chancel). — L'amm. précipite le fer avec l'alumine, tandis qu'au moyen de l'hypo. on a l'avantage de laisser le fer en sol., et cette méthode se prête ainsi à la séparation du fer et de l'alumine. La liq. HCl est saturée presque complètement par l'amm., puis on ajoute dans la liq. *froide* un léger excès d'hypo., attend quelques instants que le fer soit ramené au minimum, puis chauffe à l'ébullition qu'on maintient jusqu'à disparition de toute odeur d'a. sulfureux (SO^2 tant qu'il en reste maintient Al^2O^3 en sol.) Il se produit un pr. d'alumine mélangée de soufre, plus facile à laver que l'alumine précipitée par l'amm. On calcine en capsule de porcelaine et le

soufre disparaît pendant le chauffage. Les dosages sont toujours un peu faibles parce que l'alumine est légèrement sol. dans l'hypo. en excès. On peut rendre le dosage tout à fait précis par addition préalable de phosphate alcalin qui donne alors un pr. de PO^4Al tout à fait insol., au lieu d'alumine (voir ci-après la méthode *b*).

3° *Précipitation par l'acétate d'ammoniaque.* — La liq. HCl est neutralisée presque exactement par l'amm. (9 *e*), puis dans la liq. faiblement acide on ajoute de l'acétate d'amm. ou de Na en excès et l'on fait bouillir. L'alumine se précipite sous forme d'acétate basique, on filtre sans laisser refroidir, lave à l'eau bouillante et calcine. Le procédé est assez commode pour plusieurs séparations, mais la précipitation n'est pas aussi rigoureusement complète que par l'amm.

Nota. — On peut employer beaucoup d'autres sels alcalins d'acides faibles ou moyennement forts pour précipiter l'alumine en liq. HCl presque neutralisée : sulfite d'amm., mélange d'iodure et d'iodate de K (Stock), etc. ; à l'ébullition, le sel d'Al formé par double décomposition se précipite comme dans les méthodes ci-dessus 2° et 3°. Le sulfite d'amm. présente même sur l'hyposulfite de Na l'avantage de donner un pr. plus complet.

b. **Dosage à l'état de phosphate PO^4Al.** — On précipite Al à l'état de phosphate en ajoutant à froid du phosphate de Na ou d'amm. à la sol. rendue exclusivement acétique et faiblement acide (9 *e*) ; on porte ensuite à l'ébullition et l'on a un pr. complet blanc de phosphate hydraté qui, calciné, correspond à la formule PO^4Al.

On peut se servir de cette méthode pour séparer l'Al du fer en grand excès, en ajoutant d'abord à la liq. HCl presque exactement neutralisée de l'hypo. qui réduit le sel ferrique et achève de saturer HCl, puis du phosphate de soude ; on porte à l'ébullition, Al précipite seul, et dans la sol. refroidie et filtrée on peut précipiter le fer par Am^2S (213 *f*).

185. Séparations de l'alumine.

a. **Aluminium et acides.** — La séparation de l'aluminium et des acides ne présente de difficultés que pour les acides fixes précipitant par l'amm. comme SiO^2 ou TiO^2.

La séparation d'avec SiO^2 se fait dans l'opération même de l'insolubilisation de la silice.

La séparation d'avec l'a. phosphorique ne peut pas se faire directement, mais avec deux prises distinctes : on dose dans l'une P^2O^5, p. e. par la méthode au citrate, dans l'autre l'Al sous forme de PO^4Al par la méthode précédente.

La séparation d'avec l'a. titanique se fait généralement par ébullition prolongée d'une liq. faiblement sulfurique (133 *a* 3°) d'où TiO^2 précipite seul. On peut aussi la faire par le procédé suivant (Leclère, *C. R.*, **137**, 50 ; 1903) : la sol. sulfurique contenant l'alumine avec TiO^2 et Fe^2O^3 est neutralisée par l'amm. jusqu'à formation d'un pr. permanent, qu'on redissout avec de l'acide formique dont on ajoute un excès (2 à 3 p. 100 en vol.) ; on ajoute 1 gr. de sulfite de Na pour réduire le fer au minimum et fait bouillir doucement pendant 1 h. au moins : TiO^2 précipite seul. On le laisse se rassembler, décante le plus possible de liq., fait bouillir le reste avec AmCl et jette sur filtre. Dans le filtrat contenant Al et Fe, avec du sulfite de Na en excès, on détruit celui-ci par HCl, chasse SO^2 et sépare Al de Fe par les méthodes habituelles.

b. **Aluminium et alcalis.** — On précipite Al par l'amm. sans s'inquiéter des alcalis qui restent dans la liq. avec l'excès de sels amm.

S'il y a beaucoup d'alcalis (p. e. dans le liq. provenant d'un silicate attaqué par CO^3KNa) le pr. entraîne plusieurs centièmes de son poids en sels alcalins : il faut redissoudre le pr. d'Al^2O^3 sur filtre par HCl étendu et chaud, puis reprécipiter par l'amm.

c. **Aluminium et terres alcalines.** — On peut opérer soit en précipitant par l'amm. en liq. HCl ou azotique, soit en employant la méthode dite « des azotates » de Sainte-Claire-Deville, plus précise mais beaucoup plus longue, et exigeant une liq. exclusivement azotique. S'il y a de l'a. phosphorique, il faut opérer comme on l'a vu dans l'analyse des phosphates de chaux (174).

1° *Méthode par l'ammoniaque*. — La liq. étendue et chaude, excl[t] chlorhydrique ou azotique, est additionnée de AmCl (opérer en capsule de platine ou de porcelaine de préférence au verre, comme il a été dit précédemment), puis on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à légère alcalinité : l'entraînement des bases alcalino-terreuses est ainsi moins grand qu'en versant l'amm. d'un seul coup. On fait alors bouillir doucement jusqu'à disparition presque complète d'odeur d'amm. Grâce à la présence d'AmCl en excès, il y a très peu de terres alcalines entraînées en opérant ainsi. Si l'on veut une grande exactitude, on redissout par HCl l'alumine lavée sommairement, et recommence de même la précipitation par l'amm., ou bien on redissout par l'a. azotique et applique la méthode des azotates sur la nouvelle liq.

Dans le cas où l'on a fait la séparation seulement par l'amm., la liq. contenant les terres alcalines est acidulée par HCl, concentrée à chaud et quand son vol. est très réduit, on neutralise à nouveau par l'amm. : il se fait généralement un petit pr. floconneux d'alumine qu'on lave et rajoute au pr. principal.

2° *Méthode des azotates de Sainte-Claire-Deville*. — Le principe de la méthode est le suivant. Les azotates métalliques résistent inégalement à l'action de la chaleur suivant qu'ils contiennent une base forte (alcaline, alcalino-terreuse, MgO, ZnO), faible (Al^2O^3, Fe^2O^3), ou un oxyde suroxydable (MnO, NiO, CoO). Chauffés vers 200°, les azotates alcalins et alcalino-terreux sont stables, ceux de Zn et Mg subissent une légère décomposition partielle, ceux de Fe et Al sont entièrement décomposés avec dégagement d'a. azotique; enfin ceux de Mn, Ni et Co laissent un résidu de peroxyde.

Si l'on reprend par le nitrate d'amm. en sol. concentrée et chaude, les azotates alcalins et alcalino-terreux se dissolvent, ceux de Mg et Zn également (le peu d'oxyde libre formé déplaçant l'amm. du nitrate), enfin les oxydes de Fe, Al, Ni et Co restent insol.; on opère comme il suit :

La liq. qui ne doit pas contenir d'autre acide que NO^3H, est évaporée à sec dans une capsule, de préférence en platine, et l'on chauffe graduellement au bain de

sable jusqu'à 200° environ ; la difficulté est de ne chauffer ni trop, ni trop peu. Quand il n'y a plus de fumées blanches d'a. nitrique, ce dont on s'assure en plaçant au-dessus de la capsule une baguette de verre trempée dans l'amm., on peut sans inconvénient pousser la chaleur jusqu'à apparition de vapeurs nitreuses, produites par le nitrate de Mg. On verse sur la masse une sol. concentrée de nitrate d'amm., évapore presque à sec, rajoute du nitrate d'amm. et évapore de nouveau, etc. jusqu'à disparition de l'odeur de NH^3 dégagé par ZnO et MgO. On ajoute alors de l'eau chaude et laisse digérer à une douce chaleur.

Si l'opération est réussie, une goutte d'amm. versée dans la liq. claire surnageante ne doit produire aucun trouble ; s'il s'en forme, on doit recommencer le traitement en chauffant de nouveau à 200°. Les métaux alcalino-terreux, MgO et ZnO sont entièrement dissous, tandis que les oxydes de Fe, Al, Mn, Ni et Co restent à l'état de pr. grenu facile à laver par décantation dans la capsule même, où l'on peut calciner et peser le résidu. La silice, s'il y en a, reste dans le résidu.

On peut traiter par cette méthode le produit de l'attaque d'un silicate par CO^3Ca au rouge blanc (129 *c* 1°), repris par l'a. nitrique, évaporé à sec, puis chauffé à 200°. La silice reste insol. avec Al^2O^3 et Fe^2O^3 ; en reprenant ce résidu par HCl, on dissout Al^2O^3 et Fe^2O^3 et la silice reste insol. S'il y a du Mn, il faut opérer dans une capsule en porcelaine, à cause de Cl dégagé par MnO^2 et HCl.

d. **Aluminium et fer.** — Cette séparation importante sera étudiée au fer (213 *f*).

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DE L'ALUMINIUM

186. Analyse des minerais.

a. **Alumine cristallisée** (émeri naturel ou artificiel, corindon, etc.). — La seule méthode d'attaque qui réussisse bien est celle par le bisulfate de K, au rouge. On reprend par l'a. sulfurique dilué, chauffage à fumées blanches, etc. comme pour un rutile (135 *a*) : on a ainsi la silice sous forme de flocons qu'on sépare, et une sol. contenant Al^2O^3, Fe^2O^3 et TiO^2 qu'on analyse comme une bauxite (*b*).

b. **Alumine hydratée (bauxite, diaspore, gibbsite).** — Le plus important de ces minerais est la bauxite, servant à la préparation de l'aluminium, et qui est de l'alumine hydratée plus ou moins ferrugineuse avec un peu de silice, presque toujours de l'a. titanique et quelquefois de l'a. vanadique ; voici un exemple de composition moyenne de bauxite de Géorgie :

Al^2O^3	59
TiO^2	4
SiO^2	3
Fe^2O^3	2
Eau combinée	32
Total	100

L'analyse industrielle peut se faire assez simplement de la façon suivante (méthode d'Otis Handy, d'après Campredon) : 1gr,5 de minerai pulvérisé et séché à 100° sont attaqués en capsule de porcelaine par un mélange de 5 cmc. d'a. azotique concentré, 15 cmc. d'HCl concentré et 30 cmc. d'a. sulfurique au 1/4. On chauffe progressivement jusqu'à fumées blanches d'a. sulfurique qu'on fait dégager pendant 15 min., laisse refroidir, ajoute 100 cmc. d'eau et fait bouillir 10 min. ; on reçoit le résidu sur filtre et lave, en recevant le filtrat dans un ballon jaugé de 300 cmc.

SiO^2. — Le résidu, calciné et pesé, est constitué par de la silice avec un peu de Fe^2O^3, de TiO^2 et d'Al^2O^3. On volatilise SiO^2 par 5 cmc. d'HF et 3 gouttes d'a. sulfurique, en creuset de platine ; la perte de poids représente SiO^2.

Le résidu est fondu dans le creuset de platine avec 1 gr. de SO^4KH, repris par l'eau sulfurique, etc.; on filtre s'il y a lieu pour séparer un peu de silice qui est pesée et rajoutée à la précédente.

Le filtrat est ajouté à la première liq. qui contient alors tout le minerai moins la silice et l'on complète à 300 cmc. exactement.

TiO^2, Fe^2O^3, Al^2O^3. — On prend 100 cmc. (0gr,5), étend à 300 cmc., ajoute quelques cmc. d'HCl et un excès d'amm., fait bouillir quelques min. et recueille sur filtre le pr. qui contient l'ensemble de TiO^2, Fe^2O^3 et Al^2O^3 qu'on calcine et pèse.

TiO^2. — A 100 cmc. de la liq. (0gr,5) on ajoute 0gr,5 de bioxyde de Na, qui produit la coloration rouge de l'a. pertitanique, et l'on dose TiO^2 colorimétriquement par comparaison (133 *b*).

Fe^2O^3. — La liq. qui a servi au dosage colorimétrique de TiO^2 est additionnée de 10 gr. d'a. tartrique et rendue ammoniacale ; on chauffe vers 80° et ajoute un peu d'Am^2S qui précipite Fe seul à l'état de FeS qu'on dose comme d'habitude (208 *c*) ; TiO^2 et Al^2O^3 sont maintenus en sol. par l'a. tartrique.

Al^2O^3. — Se dose par différence, assez exactement d'ailleurs, son poids étant décuple environ de celui de $TiO^2 + Fe^2O^3$.

Eau combinée et matières organiques. — Se déterminent par calcination au rouge, jusqu'à poids constant, de 1 gr. de minerai pulvérisé.

c. **Cryolithe.** — La cryolithe contient le minéral Al^2F^6, 6NaF généralement très pur avec de petites qtés de CO^3Fe, PbS et FeS^2. On se contente le plus souvent de faire l'analyse suivante :

On attaque 1 gr. de minerai porphyrisé par 5 cmc. d'a. sulfurique concentré en capsule de platine, chauffe doucement pour expulser HF et dessèche au R. S. seulement, sans chercher à expulser tout SO^3. Le résidu est formé de $SO^4Na^2 + Al^2O^3 + SO^3$ en excès ; on le pèse, reprend par de l'eau HCl, filtre s'il y a un résidu, puis sépare le filtrat en deux parties égales ; dans l'une on dose SO^3 par $BaCl^2$, dans l'autre Al^2O^3 par l'amm. et l'on a Na^2O par différence.

On calcule alors Al et Na métalliques, qu'on retranche du poids de la prise d'essai ; la différence représente le fluor.

d. **Feldspaths.** — Le feldspath orthose $6SiO^2$, Al^2O^3, $(K, Na)^2O$ contient comme impuretés un peu de chaux et de Fe^2O^3.

On dose SiO^2 et les oxydes, sauf les alcalis, par fusion de 1 gr. porphyrisé avec 4 gr. de CO^3KNa, reprise par HCl, etc. Les alcalis se dosent sur une autre prise d'essai par la méthode de Lawrence Smith (129 *b* 4°).

e. **Analyse des argiles.** — Les argiles sont formées de silicates d'alumine hydratés, dont le type le plus pur est le kaolin Al^2O^3, $2SiO^2$,

$2H^2O$, accompagnés généralement de sable, Fe^2O^3, de carbonates ou silicates de Ca et Mg, et d'alcalis ; elles peuvent contenir en outre de l'oxyde de Mn, du soufre à l'état de pyrite et de SO^4Ba ou SO^4Ca, TiO^2, des phosphates, etc. Comme pour les calcaires, on peut faire une analyse *industrielle* ou *complète*.

1° Analyse industrielle. — On se contente en général de déterminer l'humidité, la perte au feu, SiO^2, Fe^2O^3, Al^2O^3, CaO et MgO; on dose en outre les alcalis si l'on veut vérifier la possibilité d'employer les argiles comme matériaux réfractaires.

L'humidité se détermine par dessiccation à 100/105° jusqu'à poids constant, sur 2 à 5 gr.

La *perte au feu* s'obtient par calcination au rouge très vif jusqu'à poids constant de 1 gr., pendant 20 min. au moins, dans un creuset de platine d'abord couvert; elle comprend l'humidité, l'eau combinée, CO^2 des carbonates, les matières organiques, une partie du soufre de la pyrite, etc.

SiO^2, Al^2O^3, Fe^2O^3, CaO, MgO. — On attaque 1 gr. par 6 gr. de CO^3NaK au rouge vif en creuset de platine, etc. SiO^2 insolubilisée est calcinée et pesée, et le filtrat HCl est analysé comme le filtrat correspondant dans l'analyse des calcaires (172 *a*).

Les *alcalis* se dosent par la méthode de Lawrence Smith (129 *b* 4°).

2° Analyse complète. — L'*humidité* et la *perte au feu* se déterminent comme précédemment, et l'on fait en outre le dosage de CO^2 par $BaCl^2$ amm.

SiO^2, Fe^2O^3, Al^2O^3, MnO, CaO, MgO. — On attaque 1 à 2 gr. par CO^3KNa au R. V. en capsule de platine, comme précédemment, insolubilise et pèse SiO^2, puis traite le filtrat comme la liq. correspondante dans l'analyse complète d'un calcaire (172 *b*).

Les *alcalis* se dosent de même par la méthode de L. Smith.

S et SO^3. — On les dose globalement en mélangeant 5 gr. avec 2 gr. de ClO^3K, puis ajoutant peu à peu HCl en excès; on chauffe quelque temps, évapore à sec pour insolubiliser SiO^2, reprend par HCl et précipite SO^3 par $BaCl^2$. Si on veut les doser séparément on opère comme on l'a vu pour le ciment (172 *c*).

S'il y a *SO^4Ba*, il faut le rechercher dans le résidu insol. qu'on fond avec CO^3KNa, reprend par l'eau et cherche Ba dans le résidu insol.

TiO^2. — Existe dans presque toutes les argiles. Après attaque au CO^3NaK et reprise par HCl, TiO^2 passe mi-partie avec la silice, mi-partie dans le pr. de $Fe^2O^3 + Al^2O^3$. Après pesée de SiO^2, on fait le départ de celle-ci par HF et quelques gouttes de SO^4H^2, calcine et rajoute le résidu au pr. pesé de $Fe^2O^3 + Al^2O^3$. On fond le tout au CO^3NaK, reprend par l'eau pure qui enlève les aluminates alcalins, formant la masse prépondérante, refond le résidu au R. S. avec SO^4KH, etc., et dose TiO^2 colorimétriquement (133 *b*).

P^2O^5. — Se dose comme dans les cendres de houille (120 *c*).

La distinction de la *silice libre* et *combinée* se fait par désagrégation de 2 gr. au moyen de SO^4H^2 additionné de 1/3 d'eau, et évaporations à sec répétées deux fois; la masse est ensuite traitée comme dans l'analyse complète des calcaires (172 *b*).

187. Produits d'art.

a. **Analyse des briques, grès, verres non plombeux,** etc. — Cette analyse se fait comme celle des feldspaths ou des argiles.

b. **Aluminium métallique**. — L'aluminium métallique contient 1 à 3 p. 100 d'impuretés consistant en : C, Si, S, P, As, Pb, Cu, Fe, Na (quelquefois Cr, Ti, N). L'analyse peut se faire ainsi (méthode de F. Jean) :

On attaque 10 gr. de métal par HCl dans un ballon muni d'un tube de dégagement aboutissant à un tube à boules contenant de l'eau bromée qui retient, en les oxydant, S, P et As dégagés sous forme d'hydrures. Dans cette sol. on dose, après élimination de Br par chauffage sans ébullition, S par $BaCl^2$, As par H^2S après réduction par SO^2, enfin P par la liq. molybdique.

Le résidu insol. est épuisé par l'E. R. faible pour dissoudre Cu, Pb, etc., et le filtrat est ajouté à la sol. HCl des métaux qui est traitée par les méthodes habituelles (H^2S pour Pb et Cu, etc.).

Le résidu inattaqué (C et SiO^2) est séché à 100° et pesé, puis calciné : il reste $SiO^2(TiO^2)$ qu'on pèse et on a C par différence.

c. **Alliages d'aluminium**. — Ces alliages contiennent Cu, Ni, etc.

On peut les attaquer soit comme ci-dessus par un acide, soit par une lessive de soude à l'ébullition qui attaque Al en le dissolvant; 15 cmc. d'une sol. de NaOH à 35 p. 100 suffisent pour 1 gr. d'alliage. L'avantage de cette dernière méthode est que beaucoup de métaux qu'on allie à Al : Cu, Ni, etc., dont les oxydes sont insol. dans les sol. alcalines, sont inattaqués et séparés du même coup.

ZIRCONIUM, THORIUM et MÉTAUX DES TERRES RARES

Etat naturel et usages. — Il existe dans les roches primitives : granits, syénites, etc., des minéraux assez rares contenant à l'état de silicates ou de phosphates complexes des éléments fort nombreux, une quinzaine environ, à propriétés intermédiaires entre celles du titane et des métaux terreux, et dont la séparation analytique est très difficile à cause de la similitude de leurs réactions.

Le premier connu a été le *zirconium*, découvert en 1789 par Klaproth, dans un minéral assez répandu, mais toujours en petite quantité, dans les roches anciennes et dans quelques basaltes, le *zircon* SiO^2, ZrO^2, isomorphe du rutile et de la cassitérite, se rencontrant parfois à l'état de cristaux très purs, en sorte qu'il a été facile de préparer depuis longtemps des composés purs du zirconium, et d'en faire une étude très approfondie.

Il n'en est pas de même des autres éléments dont les composés sont isomorphes entre eux, et se trouvent par suite associés toujours en grand nombre dans les mêmes minéraux. On en a découvert tout d'abord quelques-uns dans des minéraux assez purs très rares de Suède et Norvège (p. e. l'*orangite* $ThO^2(SiO^2)^2$ $2H^2O$) rencontrée à Ytterby) : d'où le nom de *terres rares* donné aux oxydes de ces éléments.

On savait déjà depuis longtemps que ces oxydes possèdent à un très haut degré la propriété, bien connue pour l'oxyde de zirconium, de produire une vive incandescence (lumière Drummond) quand ils sont chauffés au chalumeau. En 1885, le chimiste autrichien Auer von Welsbach a rendu pratique l'éclairage au gaz par incandescence de ces terres rares, grâce à sa découverte des manchons en gaze de coton imprégnée d'un mélange de ces oxydes et coiffant un brûleur Bunsen (voir Dict. W., 2e sup., t. IV, p. 625) : on a alors recherché de tous côtés les minéraux contenant ces éléments et l'on s'est aperçu qu'en fait, ils sont beaucoup plus abondants qu'on ne le supposait autrefois. Leurs gisements ne sont autres que des débris de roches anciennes, notamment de syénites zirconiennes, dont les minéraux les plus lourds, qui sont précisément ceux contenant des terres rares, se sont accumulés en certains points par triage mécanique naturel.

Les plus répandus de ces minéraux sont :

1° Le *zircon*, dont il existe un gisement considérable en N^lle^-Zélande, à Emin-Bay;

2° La *thorite*, orangite impure contenant des proportions variées d'oxydes de Fe, Ur, Mn, Pb, Ca, Ce, etc., dont il existe un gisement important à Langesundfjord, près d'Arendal (Norvège);

3° La *monazite* et les sables monazités contenant un phosphate complexe de cérium, lanthane, etc., associé à une proportion plus ou moins grande de thorite qui en fait toute la valeur industrielle, l'oxyde de thorium entrant pour 99 p. 100 et l'oxyde de cerium pour 1 p. 100 seulement dans les meilleurs manchons Auer. Ces minéraux contiennent en outre ZrO^2, des oxydes yttriques, MgO, CaO, Fe^2O^3, MnO, SnO^2, etc. Les gisements les plus importants sont ceux, très abondants, des Etats-Unis (Carolines du Nord et du Sud, Idaho, Virginie, etc.), du Canada, du Brésil (bancs de sables monazités au bord de la mer dans la province de Bahia), etc.

Les monazites contiennent tous les éléments des terres rares, mais en dehors des oxydes prédominants de Ce, La et Di, ne renferment le plus souvent que 1 à 5 p. 100 de ThO^2 et 0,5 de bases yttriques.

188. Classification au point de vue analytique.

On a reconnu actuellement les dix-sept métaux suivants dont l'existence paraît certaine :

	SYMBOLE	POIDS atomique		SYMBOLE	POIDS atomique.
Oxyde : MO^2					
Zirconium.	Zr	90,6			
Thorium.	Th	232,4			
Groupe cérique. Oxyde : M^2O^3.			*Groupe yttrique. Oxyde : M^2O^3.*		
Cérium	Ce	140,25	Yttrium.	Y	89,0
Lanthane..	La	139,0	Terbium	Tb	159,2
Néodyme	Nd	144,3	Erbium.	Er	167,7
Praséodyme. . . .	Pr	140,6	Europium.	Eu	152,0
Scandium	Sc	44,1	Dysprosium	Dy	162,5
Samarium.	Sa	150,4	Thulium	Tm	168,5
Gadolinium	Gd	157,3	Ytterbium	Yb	172,0
			Lutécium.	Lu	174,0

A part le zirconium qui est un métal à fonction acide, se rattachant nettement au titane, et le thorium qui a quelque analogie avec l'étain, tous les autres métaux des terres rares ont des propriétés analytiques intermédiaires entre les métaux alcalino-terreux et l'aluminium : comme le calcium, ils donnent tous un oxalate insol. dans l'eau et l'a. oxalique en excès; comme l'aluminium, ils sont tous précipités à chaud par l'ammoniaque, et les hydrates précipités ne se redissolvent pas dans un excès de R.

Berzélius les avait rattachés aux métaux alcalino-terreux, donnant à leurs protoxydes la formule MO et les faisant divalents comme Ca. On leur a depuis attribué la formule M^2O^3 les faisant trivalents comme Al, en se fondant sur la loi des chaleurs spécifiques de Dulong, et sur l'isomorphisme du nitrate de bismuth (Bi trivalent) avec plusieurs de leurs azotates.

En mettant à part le zirconium et le thorium qui présentent des caractères spéciaux les différenciant des autres métaux des terres rares, on peut diviser ceux-ci analytiquement en deux groupes :

1° Le groupe *cérique* caractérisé par la propriété de former des sulfates doubles insol. dans une sol. concentrée de sulfate de K ;

2° Le groupe *yttrique*, donnant au contraire des sulfates doubles sol. dans SO^4K^2 saturé.

Le samarium et le gadolinium forment la transition entre les deux groupes : leurs sulfates doubles sont seulement très peu sol. dans le sulfate de K.

189. Propriétés analytiques du zirconium, du thorium et des métaux des terres rares.

a. **Zirconium.** — Comme métal et par son unique oxyde ZrO^2, le zirconium se rattache au silicium et au titane. Calcinée, la zircone ZrO^2 ressemble absolument à TiO^2 dont elle possède la plupart des propriétés (d = 5,45 à 5,85) ; elle est attaquée par les bisulfates alcalins, mais le produit de l'attaque n'est pas sol. dans l'eau sulfurique, Zr formant un sulfate double insol. comme les métaux du groupe cérique, ce qui permet la séparation d'avec TiO^2. CO^3Na^2 la désagrège au rouge et la rend attaquable par HCl. Obtenu par V.H. (par KOH ou NH^3 versé dans une solution acide), l'hydrate Zr $(OH)^4$ ressemble à la silice dont il diffère en ce que, chauffé à 110°, il se déshydrate tout en restant sol. dans HCl, ce qui permet sa séparation d'avec SiO^2. Son oxalate est sol. dans l'a. oxalique en grand excès et dans les acides minéraux étendus, ce qui permet de séparer Zr de Th et des autres terres rares.

b. **Thorium.** — Le thorium donne un oxyde stable ThO^2, poudre blanche lourde (d = 9,2 à 10,2) et un hydrate à fonction basique faible donnant des sels très hydrolysés, précipitant par l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et l'a. oxalique. L'oxalate, insol. dans l'a. oxalique, est soluble dans un excès d'oxalate d'amm. ; le sulfate donne

avec SO^4K^2 un sulfate double insol. dans SO^4K^2 concentré comme les terres cériques. Son chlorure $ThCl^4$ se volatilise au R. V.

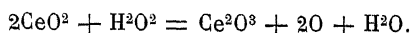
Comme SnO^2, ThO^2 donne fac[t] des pr. insol. avec l'a. phosphorique, ainsi que des oxydes polymérisés par action de la chaleur, qui se combinent avec une qté d'acide de plus en plus faible en donnant des sels à réaction acide tels que $(ThO^2)^{24}2SO^4H^2$, puis des oxydes plus condensés encore, attaquables seulement par SO^4H^2 concentré qui les dissout à l'ébullition en les dépolymérisant (Wyroubof et Verneuil). Le sulfate anhydre ainsi obtenu est fac[t] sol. dans l'eau glacée, et se reprécipite peu à peu à la temp. ordinaire, plus vite à chaud, sous forme de sulfate hydraté blanc, d'aspect cotonneux, à peine sol. dans l'eau.

Dans les sels neutres de Th, l'eau oxygénée donne une sol. colloïdale de peroxyde (Clève) qui, par addition d'un sel minéral quelconque, donne un pr. complet blanc gélatineux de Th^2O^7 hydraté : cette propriété, que ne possède aucune autre terre rare, permet d'en séparer fac[t] le thorium.

c. **Métaux des terres rares.** — Ils donnent tous des oxydes M^2O^3, basiques, bleuissant le tournesol, fac[t]. sol. dans les acides, à moins qu'ils n'aient été fortement calcinés. Leurs sels précipitent par l'amm. un hydrate gélatineux, et par l'a. oxalique un oxalate cristallin, tous deux insol. dans un excès de R. Ils donnent avec SO^4K^2 des sulfates doubles insol. ou sol. suivant les métaux (groupe cérique insol., groupe yttrique sol.) dans SO^4K^2 concentré.

Outre l'oxyde M^2O^3, tous ces métaux donnent un peroxyde, MO^2 ou M^4O^7, à fonction soit basique, soit indifférente. Pour la plupart, c'est M^2O^3 qui est seul stable à haute temp.; pour le cérium, c'est au contraire l'oxyde cérique CeO^2 qui est seul stable, et c'est sous cette forme qu'on l'obtient par calcination pour son dosage : CeO^2 est jaune pâle après calcination modérée, blanc s'il a été chauffé au rouge blanc, chamois plus ou moins foncé lorsqu'il renferme d'autres terres rares. Fortement calciné, il devient insol. dans NO^3H, mais si l'on ajoute de l'eau oxygénée, CeO^2 est réduit en Ce^2O^3 et se dissout alors fac[t].

On peut utiliser aussi la facile transformation des sels céreux ou cériques et réciproquement pour doser comme il suit le cérium vol[t] (Job, *C. R.*, **128**, 101 ; 1899). L'oxyde puce de plomb PbO^2, à *froid* en liq. nitrique *très acide* transforme le cérium en CeO^2 en donnant au liq. une coloration jaune très marquée, et, en versant dans ce liq. de l'eau oxygénée étendue, on ramène le sel cérique à l'état céreux d'après l'équation :

$$2CeO^2 + H^2O^2 = Ce^2O^3 + 2O + H^2O.$$

La disparition de la coloration jaune marque la fin de la réaction d'une façon suffisamment nette. On titre H^2O^2 d'après une sol. de nitrate de Ce contenant une qté connue de Ce^2O^3 et amenée à l'état cérique par PbO^2 et NO^3H.

L'action de l'eau oxygénée sur les hydroxydes de cérium donne un hydrate percérique colloïdal brun rouge, combiné probablement avec H^2O^2, que précipitent les sels minéraux (acétate de Na, p. e.).

L'hydrate cérique se polymérise aisément à chaud en donnant comme ThO^2 des oxydes condensés $(CeO^2)^n$ se combinant avec un nombre de mol. d'acide de plus en plus faible à mesure que la temp. s'élève. L'un des premiers termes de ces oxydes condensés est $(CeO^2)^8$ qui se produit quand la solution d'un nitrate cérique additionnée de NO^3H et d'un nitrate alcalin est soumise à une ébullition un peu prolongée : il s'y forme un nitrate d'oxyde condensé $(CeO^2)^84NO^3H$ précipitant complètement par HCl, ou SO^4H^2, ou un sulfate. Cette propriété permet de séparer approximativement le cérium des autres terres du groupe cérique (Wyroubof et Verneuil, *C. R.*, **128**, 1331 ; 1899).

Les derniers termes de polymérisation sont de moins en moins attaquables par les acides et ne peuvent plus être mis en sol. que par SO^4H^2 concentré et bouillant qui les dissout en les dépolymérisant, comme pour ThO^2.

CeO^2 forme fact des *oxydes complexes*, soit avec Ce^2O^3, soit avec un oxyde quelconque M^2O^3 des terres rares, en donnant p. e. un composé $6CeO^2,M^2O^3$: ces oxydes complexes se polymérisent fact, quoique plus lentement, que les sels cériques eux-mêmes, et donnent des sels neutres ou d'oxydes condensés de propriétés tout à fait semblables à celles des sels cériques eux-mêmes. Cette particularité rend la séparation exacte des terres rares impossible et a pu souvent faire croire à la découverte de métaux nouveaux.

On ne peut en définitive, après avoir fait la séparation des groupes cérique et yttrique, que séparer le cérium approximativement par la méthode de Wyroubof et Verneuil (ou le doser volumétriquement par la méthode de Job), et opérer ensuite des séparations industrielles par cristallisations fractionnées, séparations limitées par la formation des oxydes complexes polymérisés.

Les hydrates des autres métaux des terres rares sont blancs ou très peu colorés ; les oxydes M^2O^3 calcinés ont des couleurs variées : blanche pour La, Y, Yb, Tb, bleu clair pour le néodyme, verte pour le praséodyme (passant au noir quand on le calcine au rouge, par formation de PrO^2 qui repasse à l'état de Pr^2O^3 vert au rouge blanc), blanc jaunâtre pour le samarium, rose pour l'erbium, dont l'hydrate est également rose.

d. **Caractères distinctifs des sels.** — Les sels des métaux rares (Zr compris) les plus stables correspondent généralement au protoxyde. Ils sont incolores sauf ceux de néodyme qui sont roses, de praséodyme verts, de samarium jaune pâle, et d'erbium roses ou rouges. Les sels de CeO^2 sont assez stables et de couleur rouge. Les sels des terres rares

donnent les mêmes réactions sauf quelques exceptions indiquées ci-après :

H^2S. — Rien.

Am^2S. — Pr. gélatineux d'hydrate généralement blanc.

KOH ou Amm. — Pr. blanc ou peu coloré d'hydrate, insol. dans un excès de R., sol. dans les acides minéraux. L'hydrate de cérium fonce peu à peu en absorbant de l'oxygène, et devient immédiatement jaune orangé par H^2O^2. En liq. HCl, l'hydrate de ThO^2 précipité par l'amm. entraîne du chlore, et l'oxychlorure se volatilise partiellement par calcination.

CO^3Am^2. — Pr. blanc de carbonates basiques; ceux de Zr, Th et Y sont sol. à froid dans CO^3Am^2 concentré, celui de Ce un peu sol., les autres insol. dans un excès de R. Les sol. des carbonates de Zr, Th et Y dans CO^3Am^2 reprécipitent par ébullition (comme Gl).

HF. — Pr. blanc (sauf avec Zr), insol. dans un excès de R.

A. oxalique. — Pr. blanc, insol. dans les acides minéraux étendus. L'oxalate de Zr seul est sol. dans l'a. oxalique concentré, dans les acides minéraux étendus et dans l'oxalate d'Am concentré froid. L'oxalate de Th est sol. à chaud dans l'oxalate d'Am et ne se reprécipite pas à froid. Tous les autres sont insol. dans ces R.

SO^4K^2. — Une sol. saturée de SO^4K^2 précipite complètement à froid, sous forme de sulfate double : Zr, Th, Ce, La, Nd Pr et Sc, et presque complètement Sa et Gd : les autres forment des sulfates doubles solubles. Les sulfates doubles insol. dans l'eau sont également insol. dans SO^4H^2 très étendu.

Hyposulfite de Na. — Précipite seulement Zr complètement, et Th partiellement.

Chalumeau. — Aucun caractère particulier.

Recherches qualitatives. — On a indiqué (22 *e*) comment on peut, dans le cas le plus général, arriver par le citrate d'Am à avoir ensemble les terres rares seules : on n'a plus qu'à leur appliquer les méthodes de séparation qui seront indiquées plus loin pour l'analyse de la monazite (190 *b*).

Dans les cas ordinaires, on arrive plus fact à isoler ensemble toutes les terres rares, y compris ZrO^2, en éliminant les métaux précipitables par H^2S en liq. acide, puis précipitant par NH^3, reprenant le pr. par KOH bouillant qui dissout Al^2O^3, GlO et P^2O^5. Le résidu est redissous par SO^4H^2 et la sol. est saturée par SO^4K^2 : Zr, Th et le groupe cérique précipitent. Dans le filtrat on peroxyde le fer et précipite le groupe yttrique par l'a. oxalique.

190. Analyse des minéraux de terres rares.

Nous prendrons comme exemples de séparations des terres rares entre elles les analyses du zircon, des sables monazités et de la thorite dans lesquelles on peut faire aisément rentrer le cas des autres minéraux de terres rares.

a. **Analyse du zircon** (d'après Rivot). — Les zircons SiO^2,ZrO^2 ($d = 4,5$ à $4,68$) ne contiennent en général d'autre impureté qu'un peu de Fe^2O^3 ; ils résistent aux acides forts concentrés, et ne peuvent être attaqués que par CO^3Na^2 au rouge après avoir été finement porphyrisés.

La pulvérisation est difficile, le zircon étant très dur et rayant le quartz ; pour y arriver, on doit chauffer les cristaux au R. V. et les projeter dans l'eau, ce qui les

rend friables. On les pulvérise alors au mortier d'Abich, puis enlève les parcelles de fer avec un aimant. On fond 2 gr. avec 10 gr. de CO^3Na^2 en creuset de platine et maintient 1/2 h. au R. V. en remuant. On plonge le creuset encore au R. S. dans l'eau froide, traite par HCl, évapore à sec et maintient 24 h. à 100° pour insolubiliser SiO^2 : il ne faut pas dépasser 100°, car ZrO^2 deviendrait alors insol. dans HCl. On reprend par HCl qui laisse SiO^2 insol. et dissout ZrO^2 avec Fe^2O^3. La sol. est précipitée par l'amm. ; le pr. calciné et pesé est réduit par H au rouge et repris par HCl qui dissout Fe seul : on recalcine et pèse, et par différence on a Fe^2O^3.

b. **Analyse des sables monazités.** — On a proposé un grand nombre de méthodes d'attaque et de séparations dérivant pour la plupart des procédés industriels d'extraction du thorium qui fait toute la valeur de ces minerais. L'attaque par HCl (Hintz et Weber) est incomplète pour nombre de minerais ; celle par SO^4H^2 bouillant, évaporation à sec et reprise par l'eau glacée, recommandée par plusieurs auteurs, laisse beaucoup de thorium dans le résidu insol. à cause de la présence de l'a. phosphorique avec lequel le thorium forme un phosphate insol. dans les acides dilués (189 *b*). La séparation du thorium des autres terres par la méthode souvent employée à l'hyposulfite de soude ou à l'oxalate d'Am n'est qu'approximative. On n'obtient de résultats quant. exacts qu'à la condition de séparer d'abord complètement l'a. phosphorique des terres rares, et d'employer la méthode à l'eau oxygénée *pure* recommandée par Benz, pour la séparation du Th ; voici en définitive la marche qu'il convient de suivre (G. Chesneau, *C. R.*, **153** ; 1911) :

Exemples de composition de monazites.

	ARENDAL (d'après Dana).	MADAGASCAR (d'après G. C.).
P^2O^5	27,6	23,5
SiO^2	1,9	8,8
TiO^2	»	6,7
ZrO^2	»	1,6
ThO^2	9,6	5,5
CeO^2	29,2	22,6
$(La,Di)^2O^3$	26,3	25,0
Terres yttriques	3,8	0,8
Fe^2O^3	1,1	3,7
Al^2O^3	»	0,8
Mn	»	tr.
MgO	»	0,4
CaO	0,7	0,5
Perte au feu	0,5	0,4
Total	100,7	100,3

Attaquer 2gr,5 de minerai très finement porphyrisé par 15 gr. de CO^3NaK au R. V. pendant 45 min., en grand creuset de platine en agitant fréquemment jusqu'à fusion tranquille et disparition de tout point brillant dans la masse. Reprendre par l'eau bouillante à 1 p. 100 de soude, pour éviter la solution d'un peu de thorium ;

filtrer et laver à l'eau froide. Le résidu est séché à la temp. ordinaire et détaché du filtre qu'on grille : résidu et cendres sont traités par l'eau chaude à 5 p. 100 d'HCl. On filtre et lave avec de l'eau à 5 p. 100 d'HCl. La partie insol. calcinée est traitée par une opération identique : fusion avec 10 p. de CO^3KNa, reprise par l'eau à 1 p. 100 de soude, etc. On obtient finalement :

1° Une sol. (A) à 5 p. 100 d'HCl, contenant les terres rares avec TiO^2, ZrO^2, Fe, Mn, Ca, Mg (Pb, Cu, etc., s'il y a des sulfures métalliques dans le minerai);

2° Un résidu insol. (B) qui ne contient plus que TiO^2 et ZrO^2 avec des traces de silice et de chaux;

3° Une sol. alcaline (C) contenant Al^2O^3, SiO^2 et P^2O^5.

Analyse de la solution A. — La sol. A est traitée par H^2S pour précipiter éventuellement Pb, Cu, etc., filtrée et bouillie pour expulser H^2S (il peut se produire pendant l'ébullition un pr. de TiO^2 qu'on filtre, calcine et rajoute au résidu B). Le filtrat, amené à contenir *exactement* 4 p. 100 d'HCl, est traité à chaud par de l'a. oxalique en cristaux (4 gr. par 100 cmc. de liq.); on laisse reposer 2 jours pour obtenir un dépôt complet des oxalates de terres rares, qu'on filtre et lave avec une sol. froide à 4 p. 100 d'a. oxalique pour éviter des pseudo-solutions ; on a ainsi des oxalates de terres rares et une sol. (D) acide contenant TiO^2, ZrO^2, Fe, Mn, Ca, Mg.

Les oxalates de terres rares sont grillés entre 400° et 500° *au plus* (au-dessous du rouge naissant) ainsi que leur filtre dans un large tet en porcelaine : on les reprend dans un becher par NO^3H concentré et chaud. Si la sol. jaune obtenue reste trouble, on rajoute 10 cmc. d'H^2O^2 *pure* à 10 vol. (H^2O^2 distillée, ou perhydrol de Merck convenablement étendu), chauffe doucement et obtient ainsi un liq. incolore parfaitement limpide : on évapore à sec dans une étuve à 130° jusqu'à cessation de vapeurs acides.

On reprend par 150 cmc. d'eau pure qui donne une sol. claire, ajoute 5 gr. de nitrate d'Am, chauffe sur B. M. et verse 30 cmc. d'eau oxygénée *pure* à 10 vol. : il se produit un pr. volumineux de peroxyde de Th gélatineux un peu jauni par CeO^2 entraîné. On laisse se dégager presque tout l'oxygène sur le B. M., filtre, dissout le pr. sur filtre par quelques cmc. d'a. azotique au 1/10 chaud, sature presque la liq. azotique par l'amm. et reprécipite le thorium par 30 cmc. d'H^2O^2 pure à 10 vol., filtre, sèche et calcine au rouge : on obtient ainsi ThO^2 blanc et pur qu'on pèse.

Les filtrats azotiques du peroxyde de Th sont réunis et étendus à 500 cmc. dans un ballon jaugé. Dans 100 cmc. (0gr,5 de minerai) on dose le total des terres cériques et yttriques en les précipitant par l'amm. à l'ébullition, calcinant au rouge blanc et pesant.

Sur 100 autres cmc. on dose le cérium seul par la méthode volumétrique de Job appliquée de la manière suivante : le liq. est évaporé presque à sec dans un becher, additionné de 10 cmc. d'a. nitrique pur et de 2 gr. de PbO^2, puis on laisse digérer à froid 1 h. en remuant de temps en temps. On traite de la même manière un poids déterminé de nitrate ammoniaco-cérique contenant à peu près la même qté de cérium que l'essai. Les deux liq., titre et essai, sont filtrés sur amiante dans des fioles coniques en se servant d'a. nitrique pur pour laver le PbO^2. L'essentiel est de ne pas laisser passer la *moindre trace* de PbO^2 dans le filtrat : le mieux pour y arriver est d'employer le dispositif de Blair (24 *b*) avec 3 cm. de hauteur d'amiante en bouillie fine. On verse dans chaque fiole de l'eau oxygénée très étendue (H^2O^2 ordinaire au 1/20 tout au plus) jusqu'à décoloration exacte en comparant la teinte à celle d'eau pure contenue dans une fiole conique semblable; la comparaison des vol. employés pour l'essai et le titre donne le Ce^2O^3 contenu dans l'essai. [On pourrait aussi employer la méthode pondérale de séparation du cérium de Wyrouboff et Verneuil (*loc. cit.*); mais elle paraît d'une réussite plus difficile que la méthode volumétrique et n'aurait d'avantages sur celle-ci que si l'on disposait d'un poids de minerai trop faible pour faire plusieurs prises d'essai.]

Les 300 cmc. restant (1gr,5 de minerai) sont utilisés pour le dosage des terres yttriques. On y précipite les terres rares par l'amm., filtre, lave et redissout sur filtre le pr. par l'a. sulfurique dilué; la sol. sulfurique, presque saturée par de la potasse, est concentrée, sursaturée de SO^4K^2 en cristaux, puis abandonnée 24 h. à elle-même : les oxydes de Ce, La, Pr et Nd sont entièrement précipités à l'état de sulfates doubles, et les terres yttriques restent en sol. On filtre, lave avec une sol.

saturée de SO^4K^2, et précipite dans le filtrat par l'amm. les terres yttriques qu'on calcine et pèse ; les oxydes de La, Pr et Nd sont estimés en bloc par différence.

Il n'existe encore aucun moyen de séparation quantitative de ces oxydes entre eux, ni des terres yttriques entre elles ; on ne peut le faire qu'approximativement sur 20 kil. au moins de sables monazites, dont on extrait les terres rares sous forme d'oxalates puis d'oxydes qu'on transforme (après séparation du thorium par l'eau oxygénée, puis du cérium par la méthode de Wyroubof et Verneuil, et subdivision par SO^4K^2 en groupes cérique et yttrique) en sels séparés ensuite par cristallisations fractionnées au moyen d'une des méthodes suivantes :

1° *Méthode de Demarçay* (*C. R.*, **130**, 1019 ; 1900) consistant à faire cristalliser dans l'a. nitrique les azotates doubles magnésiens ;

2° *Méthode de G. Urbain* (*Ann. Chim. Phys.*, **19**, 184 ; 1900) opérant le fractionnement au moyen des éthylsulfates ;

3° *Méthode de Moissan et Etard* (*C. R.*, **122**, 573 ; 1896) opérant par pr. partielles des sulfates au moyen du CrO^4K^2 neutre ;

4° *Méthode de G. Urbain et H. Lacombe* (*C. R.*, **138**, 84 ; 1904), par fractionnement des nitrates doubles de bismuth.

Analyse du résidu B et de la solution D. — La sol. acide D est presque neutralisée par l'amm. et l'on précipite par l'hypo. à l'ébullition $TiO^2 + ZrO^2$ qu'on rajoute au résidu B qui contient alors tout Ti et Zr, avec des traces de silice et de chaux. Ce résidu est traité par quelques gouttes d'SO^4H^2, calciné au R. V. et pesé ; on le traite ensuite par HF et un peu d'SO^4H^2, recalcine et pèse : la différence de poids représente SiO^2 resté dans le résidu. Le résidu est fondu avec SO^4KH et SO^4H^2 au R. S. puis repris par SO^4H^2 au 1/2 : on chauffe doucement jusqu'à avoir une sol. limpide. La liq. est presque saturée par la potasse, et il se dépose à froid du sulfate double de Zr et K : TiO^2 reste en sol. On filtre : le pr. est redissous dans l'eau bouillante et ZrO^2 reprécipité par l'amm. Dans la liq. sulfurique, on précipite TiO^2 par l'amm., sépare TiO^2 qu'on calcine et pèse, et rajoute le filtrat contenant des traces de chaux à la liq. contenant Fe, Mn, Ca et Mg qu'on analyse par les méthodes habituelles.

Analyse de la solution C. — La sol. alcaline C contenant SiO^2, P^2O^5 et Al^2O^3 est acidifiée par HCl, évaporée à sec et maintenue à 105° pour insolubiliser SiO^2 : on reprend par HCl, filtre SiO^2 (au poids de laquelle on ajoute celui de silice obtenu dans le traitement du résidu B), précipite Al^2O^3 dans le filtrat par l'amm. sous forme de PO^4Al dont le poids permet de calculer Al^2O^3 et P^2O^5 précipité avec l'alumine. Le filtrat final contient le reste de P^2O^5 qu'on dose par le PO^4MgAm.

c. ***Analyse de la thorite.*** — Exemple d'un minerai de Langesundfjord :

SiO^2	17,0
CeO^2	2,0
ThO^2	50,0
Ur^3O^8	9,8
PbO	1,7
Fe^2O^3	7,0
CaO	2,0
MgO	0,3
Eau	9,5
Total	99,3

La thorite s'attaque fact et complètement par HCl. On insolubilise SiO^2, reprend par HCl, filtre, traite le filtrat par H^2S, pour précipiter PbS qu'on sépare. Le filtrat est chauffé pour expulser H^2S, peroxydé par Br, puis additionné d'a. oxalique : on obtient un pr. d'oxalates de terres rares qu'on traite comme ci-dessus ; dans la liq. on sépare Ur, Fe, Ca et Mg par les méthodes ordinaires (193).

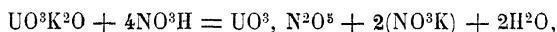
CHAPITRE XVII

GROUPE DU CHROME

191. Classification et propriétés analytiques générales.

Le groupe du chrome comprend l'uranium et le chrome. Ces métaux forment un groupe à part, intermédiaire entre les métaux terreux et les métaux du groupe du fer, et se rattachant aussi aux métaux à fonction acide, tels que le vanadium, par certaines propriétés de leurs oxydes. L'uranium fonctionne comme tétravalent ou hexavalent, et le chrome comme divalent ou trivalent.

Ils donnent un grand nombre d'oxydes dont les degrés supérieurs, de forme MO^3, donnent des acides MO^3,H^2O et $2MO^3,H^2O$ analogues à l'a. sulfurique et formant comme celui-ci des sels neutres et des sels acides : chromates CrO^3, $M''O$ et bichromates Cr^2O^6, $M''O$, uranates neutres UO^3, $M''O$ et uranates acides U^2O^6, $M''O$ qui présentent entre eux de grandes analogies et sont très colorés, en jaune ou en rouge. La différence fondamentale des chromates et des uranates, c'est que, traités par un acide fort, les chromates libèrent simplement CrO^3 tandis que les uranates donnent des sels d'uranium (*sels uraniques*).

$$UO^3K^2O + 4NO^3H = UO^3,\ N^2O^5 + 2(NO^3K) + 2H^2O,$$

et réciproquement tous les sels uraniques traités par un alcali donnent un uranate insoluble.

Les oxydes inférieurs et les sels qu'ils forment sont très avides d'oxygène et extrêmement réducteurs ; les oxydes supérieurs sont au contraire oxydants. Cr et U ont une tendance marquée à donner des oxysels dans lesquels le groupe oxygéné UO^2 (*uranyle*) fonctionne comme un élément divalent [p. e. $UO^3,N^2O^5 = UO^2(NO^3)^2$], et le groupe Cr^2O fonctionne comme un élément tétravalent.

L'eau oxygénée donne avec les acides uranique et chromique des peroxydes très colorés : UO^4 jaune, et Cr^2O^7 bleu, qui constituent des caractères très sensibles pour la recherche de ces métaux.

Leurs sulfures sont fac[t] décomposés par l'eau et se rattachent ainsi à ceux des métaux terreux.

Enfin par son protoxyde CrO et les sels de cet oxyde, très basique, le chrome se rattache étroitement au groupe du fer, tandis que l'uranium ne donne aucun composé de même forme que les sels ferreux.

URANIUM

U = 238,5

Etat naturel et usages. — L'uranium ne se rencontre que dans des minerais assez rares : la *pechblende* (ou *uranine*, ou *pechurane*) formée d'oxyde U^3O^8 mélangé à de nombreux minéraux de Pb, Sn, etc., que l'on trouve à Joachimsthal, en Bohême; la *carnotite*, vanadate d'U et K (Colorado) ; l'*autunite*, phosphate d'U et Ca, etc.

Les minerais d'uranium contiennent généralement des traces de radium et sont très recherchés à cause de la valeur de cet élément. Les sels d'urane servent pour le dosage du phosphore, la photographie, etc. ; les uranates sont employés pour la coloration des verres, émaux, etc.

192. Propriétés analytiques des composés de l'uranium.

L'uranium donne un chlorure UCl^4, et un oxychlorure UO^2Cl^2 ou chlorure d'uranyle, qui sont les types des deux séries de composés que forme l'uranium : sels *uraneux* où il fonctionne comme tétravalent, et sels *uraniques* où le groupe UO^2 fonctionne comme divalent.

Il forme un grand nombre d'oxydes : UO, U^3O^4. U^2O^3, UO^2, UO^3, U^3O^8 (oxyde salin = UO^2, $2UO^3$) et le peroxyde UO^4. Le plus important en analyse est l'oxyde U^3O^8 anhydre, vert foncé, très dense (d = 7.1 à 7,3), auquel on aboutit toujours en grillant au rouge à l'air un oxyde ou un sel quelconque d'U à acide volatil. Calciné au rouge blanc, à l'abri de l'air, U^3O^8 donne un oxyde salin noir à composition variable n UO^2, p UO^3.

U^3O^8 est à peine attaqué par les acides chlorhydrique ou sulfurique faibles, mais l'est bien par les acides concentrés qui donnent un mélange de sels uraneux et uraniques. L'a. nitrique le dissout fac[t] en l'oxydant et donne exclusivement de l'azotate d'uranyle $UO^2(NO^3)^2$, $6H^2O$, sel très sol. et donnant de beaux cristaux jaunes fluorescents.

Caractères distinctifs des sels d'uranium. — Il existe des sels uraneux $R^{IV}U$ et des sels uraniques $R''UO^2$; les premiers se transforment fac[t] en sels uraniques par oxydation, aussi en analyse est-ce surtout les sels uraniques que l'on a à considérer.

1° Sels uraneux. — Ce sont des sels verts, très réducteurs, se produisant par réduction au moyen de zinc des sels uraniques en présence d'HCl ou d'a. sulfurique (analogie avec la transformation des sels chromiques en sels chromeux). Les corps oxydants (MnO^4K p. e.) donnent la transformation inverse.

KOH, Amm. — Pr. volumineux vert clair d'hydrate $U(OH)^4$ ou UO^2, $2H^2O$, brunissant immédiatement au contact de l'air, insol. dans un excès de R. ; l'a. tartrique empêche la précipitation.

H^2S. — Rien en liq. acide ou neutre.

Am^2S. — Pr. vert clair se colorant rapidement en brun foncé à l'air, et devenant noir par ebullition.

2° ***Sels uraniques.*** — Sels jaunes donnant des sol. jaunes avec fluorescence jaune verdâtre. Leurs sol. dans l'alcool verdissent peu à peu par suite de réduction en sels uraneux.

KOH, Amm. — Pr. orangé ou jaune d'uranate alcalin insol. dans un excès de R.; AmCl favorise la précipitation par l'amm.

CO^3Na^2 et CO^3Am^2. — Pr. jaune en sol très concentrée, très sol. dans un excès de R.; la potasse reprécipite U de ces sol.

H^2S. — Rien en sol. neutre ou acide.

Am^2S. — Pr. brun noir complexe (mélange d'oxysulfure et Am^2S), lent à se former, favorisé par AmCl, fac^t sol. dans les acides même faibles (a. acétique p. e.); insol. dans Am^2S pur, sol. en brun dans Am^2S jaune, par suite de la présence de CO^3Am^2. Jeté sur filtre et lavé, il se transforme peu à peu en hydrate uranique jaune. A l'ébullition, le pr. se transforme en un mélange de soufre et d'oxyde uraneux noir, insol. dans Am^2S.

Le pr. brun noir obtenu à froid est très sol. en foncé dans CO^3Am^2, ce qui permet de séparer fac^t U de Zn, Mn, Fe, etc.

Phosphate de soude. — Pr. jaunâtre de phosphate d'uranyle $PO^4UO^2H + aq.$ ou, s'il y a AmCl en grand excès, de $PO^4UO^2Am + aq.$, sol. dans les acides forts, insol. dans l'a. acétique; la chaleur favorise la précipitation.

Ferrocyanure de K. — Pr. brun rouge, ou coloration rouge en liq. très diluée (caractère très sensible); le pr. est sol. à chaud dans HCl, sol. en jaune dans CO^3Am^2.

Ferricyanure de K. — Rien.

Eau oxygénée. — Pr. blanc jaunâtre, sol. dans HCl, sol. en jaune vif dans CO^3Am^2 (réaction très sensible); c'est un hydrate de UO^6, $2UO^3 = 3UO^4$.

Chalumeau. — Avec le borax ou le sel de phosphore au F. O., les sels d'U donnent une perle jaune à chaud, vert jaunâtre à froid; au F. R. on obtient une perle verte. Une très petite qté de fer masque ces colorations.

193. Dosage et séparations de l'uranium.

Le dosage de l'uranium se fait pondéralement ou volumétriquement.

a. **Dosage pondéral.** — Le dosage pondéral se fait ordinairement sous forme d'oxyde U^3O^8 dont 100 p. correspondent à 84,82 p. d'uranium.

On part généralement d'une sol. acide ou neutre contenant l'U à l'état de sel uranique; si l'U était à l'état uraneux, il faudrait commencer par ajouter de l'a. nitrique et chauffer. On chauffe presque à l'ébullition en capsule de porcelaine et ajoute de l'amm. en léger excès qui précipite complètement l'U à l'état d'uranate d'amm.; ce pr. traverse fac^t les filtres : on l'en empêche en lavant avec une sol. étendue d'AmCl. Le pr. séché est placé avec les cendres du filtre dans un creuset de platine qu'on chauffe, très lentement d'abord pour éviter la production d'UCl^4 volatil par action d'AmCl, puis ensuite au R. V., le creuset ouvert et incliné pour favoriser l'accès de l'air qui transforme le pr. en U^3O^8 vert foncé. On recouvre le creuset pendant le refroidissement pour éviter l'absorption d'oxygène, place dans l'exsiccateur et pèse.

S'il y a des alcalis fixes dans la sol. ils sont partiellement entraînés dans l'uranate d'amm.; il faut alors précipiter par Am^2S. Pour cela, à la sol. neutre ou faiblement acide, on ajoute Am^2S en excès, et fait aussitôt bouillir 1 h.; au début

il se produit de l'oxysulfure d'U en partie dissous par CO^3Am^2, à la fin, celui-ci ayant été éliminé, on a un pr. complet d'oxyde uraneux avec soufre, qui ne retient pas d'alcalis et qu'on lave avec une sol. d'AmCl. On sèche et calcine comme ci-dessus pour U^3O^8.

b. **Dosage volumétrique.** — On peut doser volumétriquement l'uranium en sol. sulfurique, par MnO^4K, exactement comme le fer.

La liq. uranique acide est réduite par le zinc (15 à 30 min.), puis additionnée de caméléon, jusqu'à coloration rose : UO^3 est transformé par Zn en UO^2, lequel redonne UO^3 avec MnO^4K. Un éq. d'U agit donc comme 2 éq. de fer, et l'on doit compter 119gr,25 d'uranium pour 55gr,84 de fer : si donc 1 cmc. de MnO^4K correspond à n mgr. de fer, il correspondra à $n \times \frac{119,25}{55,84} = n \times 2,136$ d'uranium.

c. **Séparations de l'uranium.** — On doit toujours partir de sol. uraniques, et peroxyder au besoin par l'a. nitrique à l'ébullition.

1° *Alcalis, MgO*. — Par Am^2S et l'ébullition prolongée, on précipite U seul.

2° *Métaux alcalino-terreux*. — Par l'a. sulfurique et l'alcool on précipite seulement Ba, Sr ou Ca, et U reste en sol.

3° *Fe^2O^3, Al^2O^3, Cr^2O^3*. — La liq. acide est presque neutralisée par l'amm., puis additionnée de CO^3Am^2 en excès et chauffée vers 60° pendant plusieurs heures en rajoutant de temps en temps des cristaux de CO^3Am^2 pour maintenir U en sol. : Fe, Al et Cr sont précipités et U reste dissous. Le pr. est lavé avec une sol. étendue de CO^3Am^2 ; le filtrat additionné d'a. acétique est chauffé à l'ébullition et l'on précipite U par l'amm.

4° *Ni, Co, Zn, Mn*. — La séparation se fait soit à froid par Am^2S additionné de CO^3Am^2 qui maintient U en sol., soit par H^2S, en liq. acétique additionnée d'un excès d'acétate de soude, qui pr. seulement Ni, Co, Zn, Mn. Les liq. filtrées sont additionnées d'Am^2S puis bouillies longtemps pour précipiter U.

5° *Métaux du groupe de Cu et Sn*. — Par H^2S en liq. acide, on précipite tous les metaux sauf U ; s'il y a As, on réduit d'abord au besoin par SO^2.

6° *Séparation d'avec l'a. phosphorique*. — La méthode souvent employée de séparation par Fe^2Cl^6 et CO^3Am^2 de façon à entraîner P^2O^5 dans le pr. et à laisser U en sol. manque d'exactitude ; il y a toujours de l'uranium entraîné. On peut obtenir une séparation précise (notamment pour l'analyse des autunites) en ajoutant du ferrocyanure de K en excès à la sol. HCl : il se précipite du ferrocyanure d'U (et de fer) qu'on lave avec une sol. concentrée de NaCl et décompose sur filtre par de la soude diluée qui laisse sur celui-ci de l'uranate de soude (et Fe^2O^3). On redissout par HCl et l'on n'a plus qu'à séparer U de Fe dans la sol. (Fresenius et Hintz).

194. Analyse des minerais de l'uranium.

Pechblende. — La pechblende est un minerai très complexe renfermant de 40 à 90 p. 100 d'oxyde U^3O^8 associé à de la pyrite, de la galène, de l'arsenic, etc. L'analyse peut s'effectuer comme il suit :

Le soufre se dose sur 1 à 2 gr. qu'on attaque par l'E. R., etc., et on précipite le filtrat par $BaCl^2$ en liq. HCl ; le résidu (quartz, argile, etc.) constitue la gangue.

Le dosage des métaux se fait sur 2 à 3 gr. qu'on attaque par l'E. R., évapore à sec, etc., de façon à avoir une liq. HCl. Si l'analyse qualit. a révélé de l'As, on traite la liq. par SO^2, etc., de façon à ramener As à l'état arsénieux (110). On rend la liq. seulement acétique et traite par H^2S qui précipite As, Sb, Bi, Pb, Cu, Ni, etc., et laisse en sol. l'uranium avec un peu de fer, Al, Ca, Mg, etc. Les sulfures insol. sont analysés par les méthodes ordinaires. Le filtrat est chauffé pour expulser H^2S, additionné d'a. nitrique pour peroxyder le fer, et l'on achève comme on l'a vu plus haut (193 *c* 3°).

Pour les essais industriels en vue du dosage de l'U seul, on peut employer le procédé suivant (Patera) plus expéditif mais un peu moins précis : on attaque le minerai par NO^3H, étend d'eau, précipite la sol. par CO^3Na^2 en excès et fait bouillir pour redissoudre l'uranium. On filtre pour séparer Fe^2O^3, CO^3Ca, etc., ajoute dans la sol. NaOH qui précipite l'U à l'état d'uranate acide de soude $Na^2O, 2UO^3$, qu'on filtre, sèche et calcine en creuset : le produit renferme 88,3 p. 100 d'oxyde U^3O^8.

CHROME

Cr = 52,0

État naturel et usages. — Le chrome se rencontre principalement dans le *fer chromé*, *chromite* ou *sidérochrome* qui est un chromite ferreux Cr^2O^3, FeO, dans lequel Cr peut être remplacé par Al, et Fe par Mg ; c'est le seul minerai de chrome exploité, formant des amas irréguliers dans les roches serpentineuses (Asie Mineure, Californie, Nouvelle-Calédonie, etc.). D'autres minéraux beaucoup plus rares renferment le chrome à l'état de CrO^3 : la *crocoïse* ou plomb rouge de Sibérie CrO^3, PbO, la *mélanochroïte* Cr^2O^6, 3 PbO, la *vauquelinite* $(CuPb^2)O^3$, Cr^2O^6, etc.

Le chrome existe en petite qté dans l'émeraude verte, les rubis, les grenats verts, le fer météorique, etc.

Le chrome est employé en métallurgie (ferrochromes) et dans la fabrication des chromates utilisés comme couleurs.

195. Propriétés analytiques des composés du chrome.

En outre des propriétés déjà vues (191), le chrome, par son protoxyde et les sels correspondants, se rattache au fer à l'état ferreux, et par son sesquioxyde Cr^2O^3 et ses sels, à l'Al et au fer à l'état ferrique. Le sesquioxyde possède à un très haut degré la propriété de former des complexes dans lesquels l'ion Cr est partiellement ou même totalement dissimulé. A l'état de métal isolé, le chrome se rapproche plus d'Al que de Fe, car il ne s'oxyde pas à l'air à la temp. ordinaire et traité par HCl, il donne immédiatement Cr^2Cl^6 et non $CrCl^2$.

Les alliages de fer et chrome, riches en Cr, sont très diff^t attaqués par les acides.

On a seulement à considérer en analyse parmi les nombreux oxydes que forme Cr, le sesquioxyde, puis les sels de Cr^2O^3, l'a. chromique et les chromates.

a. **Sesquioxyde de chrome**. — On l'obtient anhydre par calcination au

rouge d'un hydrate quelconque ou par réduction au rouge d'un chromate. C'est alors une poudre cristalline plus ou moins verte, très dure, isomorphe de Al^2O^3 et Fe^2O^3, insol. dans les acides forts, même concentrés et bouillants. On ne peut l'attaquer qu'après réduction au rouge blanc par le charbon, qui donne Cr, ou bien par fusion sèche avec le nitre et les alcalis ou les carbonates alcalins, ou plus simplement avec le peroxyde de sodium Na^2O^2, à la fois alcalin et oxydant, qui le transforment en chromate alcalin sol. dans l'eau.

Cr^2O^3 est irréductible par l'hydrogène.

Il existe plusieurs variétés d'hydrates : hydrate normal $Cr^2O^3, 3H^2O$, et anhydrides incomplets, produits par précipitation au moyen de l'amm. p. e., le premier d'un sel violet, les seconds d'un sel vert de Cr^2O^3. Calcinés, ils se transforment tous au-dessus de 500° en oxyde anhydre Cr^2O^3 à composition bien définie.

Les hydrates conservés à la temp. ordinaire, ou déshydratés au-dessous de 500° sont sol. dans les acides, sauf s'ils ont été chauffés très longtemps à l'ébullition; chauffés à 500°, ils deviennent incandescents et cristallins, insol. dans les acides.

Les hydrates précipités par les alcalis sont sol. dans la potasse et la soude en une sol. verte reprécipitant Cr^2O^3 + aq. par ébullition prolongée. Ils sont un peu sol. dans l'amm., rapidement si l'on part de sels violets, diff^t si l'on part de sels verts.

L'ébullition prolongée d'un hydrate de Cr^2O^3 avec un alcali et de l'eau oxygénée en excès le transforme en chromate alcalin.

b. **Sels de Cr^2O^3** (*sels chromiques*). — Les sels normaux sont tous sol. dans l'eau et donnent des sol. violettes dont tout l'acide (sulfurique, HCl, etc.) est précipité par les réactifs ordinaires. Avec le temps ou par ébullition, ces sol. violettes deviennent vertes, et l'acide du sel forme partiellement un complexe contenant du chrome qui est dissimulé à ses réactifs ordinaires ; il en est de même des sol. vertes d'anhydrides incomplets dans les acides. Avec le temps, les sol. moyennement concentrées donnent un mélange de sel vert et violet en équilibre, quel que soit l'état initial (violet ou vert) de la solution.

L'ébullition prolongée avec NH^3 en excès, d'une sol. violette ou verte, ou d'un mélange de sels verts et violets, détruit ces complexes et donne un pr. complet d'hydrate de Cr^2O^3 : on doit donc prendre comme règle générale de doser les acides après précipitation du chrome.

L'a. sulfurique en excès chauffé au-dessous de 100° avec des sels de Cr^2O^3 donne des sol. vert foncé d'acide *chromosulfurique* $Cr^2SO^{4\,(4\text{ à }6)}\,H^{2\,(2\text{ à }6)}$, formant avec les

alcalis des chromosulfates sol. dans l'eau, d'où, par ébullition prolongée, l'amm. précipite Cr^2O^3 hydraté. Mais si l'on chauffe à une temp. élevée des sels de Cr^2O^3 avec SO^4H^2 ou des bisulfates alcalins, il se produit des *sulfochromites* vert jaunâtre, de même composition que les chromosulfates vert foncé, mais insol. dans l'eau et les acides même concentrés, tel p. e. que le sulfochromite de K, qu'on obtient en plus ou moins grande qté dans l'action des bisulfates alcalins au rouge sur le fer chromé. On ne peut remettre en sol. le Cr des sulfo-chromites qu'en passant par une fusion avec CO^3Na^2 et du nitre, qui les décomposent en donnant des chromates alcalins.

c. **Caractères distinctifs des sels de Cr^2O^3.** — Les sels de Cr^2O^3 sont acides au tournesol, et donnent les réactions suivantes, qu'ils soient verts ou violets.

H^2S. — Rien.

Am^2S. — Pr. verdâtre de Cr^2O^3 hydraté insol. dans un excès de R.; le pr. est empêché par les tartrates et citrates alcalins, ce qui s'applique à tous les pr. à l'état d'hydrate de Cr^2O^3.

Potasse, soude. — Pr. verdâtre d'hydrate de Cr^2O^3, sol. dans HCl, très soluble en vert émeraude dans un excès de R. ; par ébullition Cr^2O^3 réprécipite complètement à la longue sous forme de Cr^2O^3 + aq. insol. dans les alcalis et les acides. AmCl reprécipite, surtout à chaud, Cr^2O^3 de ses sol. alcalines.

Amm. — Pr. de couleur variable (violacé ou verdâtre) d'hydrate, sol. dans HCl, lentement sol. en partie dans un excès d'amm. qui donne une liq. rose violacé; l'ébullition prolongée décompose les sels ammoniacaux chromiques formés et Cr^2O^3 se reprécipite complètement sous forme d'hydrate encore sol. dans HCl.

CO^3K^2 ou ***CO^3Am^2.*** — Pr. verdâtre d'hydrate avec dégagement de CO^2, très diff[t] sol. dans un excès de R.; la sol. verdâtre ne reprécipite pas par ébullition.

CO^3Ba. — A froid, pr. complet, très lent à se former, d'hydrate avec sel basique.

A. oxalique. — Rien.

Ferrocyanure. — Rien.

Phosphate de soude. — En sol. neutre ou très légèrement acétique, pr. complet à l'ébullition de $PO^4Cr, 3H^2O$ vert clair, sol. dans les acides forts et même dans l'a. acétique concentré.

PbO^2. — A l'ébullition, en présence d'un excès de lessive de soude, PbO^2 produit une liq. jaune où l'a. acétique donne un pr. de chromate de Pb.

Eau oxygénée. — En présence d'alcalis ou d'amm. H^2O^2 transforme à l'ébullition les sels de Cr^2O^3 en sol. jaunes de chromates.

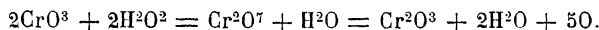
$MnO^4K + NO^3H$. — Transformation en chromates.

d. **Acide chromique.** — L'anhydride chromique CrO^3 cristallise en aiguilles rouge foncé, fusibles à 193° et se décomposant violemment à 250° en Cr^2O^3 et oxygène; il est très sol. dans l'eau.

C'est un oxydant très énergique, souvent employé en analyse par V. S. ou V. H.; en sol. concentrée à chaud, il transforme en CO^2 le graphite provenant de la fonte.

Les acides sulfurique et nitrique sont sans action sur CrO^3. HCl étendu n'agit pas, mais concentré, surtout à chaud, il réduit CrO^3 en donnant Cr^2Cl^6 et dégageant du chlore et de l'a. chloro-chromique CrO^2Cl^2.

L'eau oxygénée donne avec CrO^3 libre en sol. acide une coloration bleue (acide perchromique de Barreswill, qui serait Cr^2O^7,H^2O^2 d'après Berthelot); ce composé est en tout cas très instable et il y a à la fois décomposition de CrO^3 et de H^2O^2 suivant les équations (A. Carnot) :

$$2CrO^3 + 2H^2O^2 = Cr^2O^7 + H^2O = Cr^2O^3 + 2H^2O + 5O.$$

Cette réaction peut être utilisée pour le dosage volumétrique du chrome.

e. **Chromates.** — Les chromates $CrO^3,M''O$ et les bichromates $2CrO^3,M''O$ sont généralement jaunes, orangés ou rouges. Les chromates neutres sont insol. ou peu sol. sauf les chromates alcalins; les bichromates sont tous sol. Les chromates insol. sont sol. dans HCl. Les réducteurs : SO^2, H^2S, l'alcool, Zn en présence d'HCl, les sels ferreux ou stanneux en sol. acide les transforment en sels de Cr^2O^3. Chauffés avec HCl, ils dégagent Cl et sont réduits à l'état de Cr^2Cl^6.

Les chromates neutres alcalins, alcalino-terreux et de Pb sont indécomposables par la chaleur comme les sulfates correspondants.

f. **Caractères distinctifs des chromates.** — La couleur jaune des chromates neutres sol. passe au rouge par addition d'acide, et réciproquement la couleur rouge des bichromates est ramenée au jaune par les alcalis.

H^2S. — En liq. acide, pr. de S et réduction à l'état de sel de Cr^2O^3.

Am^2S. — Pr. vert brun passant au vert clair à l'ébullition (Cr^2O^3 + aq).

SO^2. — En liq. acide, coloration verte immédiate (réduction en sel chromique).

$BaCl^2$. — Pr. jaune clair, sol. dans KOH et NO^3H, insol. dans l'a. acétique dilué.

Acétate de Pb. — Pr. jaune vif, sol. dans KOH et NO^3H, insol. dans l'a. acétique.

Azotate mercureux. — Pr. rouge insol. dans NO^3H dilué.

NO^3Ag. — Pr. rouge foncé, un peu sol. dans l'eau, très sol. dans l'amm. et les acides étendus; rien en liq. très diluée.

Eau oxygénée. — En sol. acide, coloration bleu foncé, disparaissant vite, sol. dans l'éther; opérer en versant goutte à goutte la sol. de chromate, acidulée par l'a sulfurique, daus un tube à essai contenant H^2O^2 et de l'éther agités au préalable : la coloration bleue est ainsi plus stable en présence d'un excès de H^2O^2, tandis qu'avec CrO^3 en excès la décomposition est immédiate.

Chalumeau. — Avec le borax ou le sel de phosphore, au F. O. ou au F. R., les chromates et les sels chromiques donnent une perle brun verdâtre à chaud, vert émeraude à froid. Avec CO^3Na^2 + nitre, on obtient au F. O. une perle jaune de chromate alcalin.

DOSAGE DU CHROME

Le chrome peut être dosé soit pondéralement en sol. de sels de Cr^2O^3 ou de chromates, soit volumétriquement en sol. de chromates.

Si l'on a des sels de Cr^2O^3 et qu'on soit obligé, en vue de séparations, de doser le chrome en sol. de chromate, on peut transformer les sels de Cr^2O^3 en chromates par l'un des procédés suivants :

1° Soit en sursaturant la sol. par KOH ou NH^3, ajoutant H^2O^2 en excès et faisant bouillir longtemps, en rajoutant H^2O^2 de temps en temps ;

2° Soit en ajoutant un excès de MnO^4K à la liq. sulfurique ou azotique (mais non HCl), faisant bouillir, puis détruisant l'excès de caméléon en ajoutant un morceau de papier filtre qui est sans action sur le chromate formé, et poursuivant l'ébullition jusqu'à ce que la liq. soit seulement jaune citron ;

3° En projetant des cristaux de ClO^3K dans la liq. nitrique bouillante ;

4° Si l'on a affaire à des matières solides, on opère par fusion sèche avec Na^2O^2.

Inversement, si l'on a une sol. de chromate et que l'on veuille doser le chrome en sol. de Cr^2O^3, on opère la transformation, ou bien par addition d'HCl et d'alcool et ébullition prolongée jusqu'à disparition d'odeur d'aldéhyde et d'alcool; ou bien, par l'hypo. en liq. acide.

La liq. étant ainsi amenée à un état nettement déterminé, on effectue les dosages comme il suit, soit en sol. de Cr^2O^3, soit en sol. de chromates.

196. Dosages pondéraux du chrome.

a) **Solutions de Cr^2O^3.** — Le chrome est précipité le plus souvent sous forme de Cr^2O^3 hydraté qui, calciné, donne Cr^2O^3 anhydre ; quelquefois sous forme de PO^4Cr.

	Cr.	Cr^2O^3	CrO^3
100 p. de Cr^2O^3 correspondent à	68,42 p.	100,00 p.	131,58 p.
— PO^4Cr —	35,36 —	51,69 —	68,01 —

1° Précipitation sous forme de sesquioxyde. — La liq. HCl ou sulfurique est chauffée à 100° et l'on y verse un léger excès d'amm., puis chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que la liq. surnageante soit parfaitement incolore : ce résultat est souvent long à atteindre (1 h. et plus) et il faut rajouter de l'eau et de l'amm. en poursuivant l'ébullition ; aussi est-il bon d'éviter les vases en verre (23 *b*). On décante sur filtre, lave trois fois au moins par décantation, s'assure par une nouvelle ébullition prolongée qu'il n'y a plus de Cr^2O^3 dans le liq., et lave finalement le pr. sur filtre à l'eau bouillante.

Le pr. bien desséché est calciné lentement avec le filtre jusqu'au rouge en creuset de platine couvert (à cause des projections se produisant au moment de la transformation en oxyde *cuit*), puis on enlève le couvercle et calcine au R. V. Après la pesée, on s'assure qu'il n'y a pas d'alcali ou de chaux dans le Cr^2O^3 en le reprenant par quelques gouttes d'eau qui se colorerait en jaune dans ce cas par suite de la formation de chromate.

La précipitation peut se faire à froid avec Am^2S, et l'on peut alors opérer sans inconvénient dans un ballon de verre, mais elle est plus longue et on risque davantage d'avoir des précipitations incomplètes.

Les alcalis ne gênent pas la précipitation. Les matières organiques, sauf l'a. acétique, la rendent incomplète (a. oxalique p. e.) ou nulle (a. tartrique, citrique, glucose, etc.)

2° Précipitation sous forme de PO^4Cr. — Ce procédé n'est employé que s'il y a déjà de l'a. phosphorique en sol., ou bien pour la séparation du Cr d'avec Al (198 *f*). A la liq. rendue exclusivement acétique, et peu acétique, on ajoute un excès de phosphate alcalin, puis de l'hypo. ; on porte à l'ébullition et l'on obtient un pr. de PO^4Cr mélangé de soufre ; on lave à l'eau bouillante contenant de l'acétate d'amm., calcine et pèse.

b) **Solutions de chromates.** — Les chromates de Ba ou de Pb seraient assez insol. pour pouvoir être utilisés pour la précipitation et le dosage de CrO^3, mais comme ils exigent l'absence totale d'a. sulfurique (et aussi d'HCl pour CrO^4Pb), on n'a pas d'avantage en général à employer ces précipités. On peut en revanche se servir de la précipitation de CrO^3 par le nitrate mercureux (H. Rose) qui ne précipite pas SO^4H^2 ; il précipite il est vrai HCl et l'on obtient Hg^2Cl^2 mélangé à CrO^4Hg^2, mais en calcinant, Hg^2Cl^2 se volatilise, l'excès de nitrate mercureux aussi, et finalement il reste un résidu de Cr^2O^3 pur. On opère en définitive de la manière suivante :

Précipitation à l'état de chromate mercureux. — La sol. de chromate, généralement alcaline, est neutralisée jusqu'à très faible acidité par l'a. nitrique

dilué, en suivant au tournesol ; on chauffe au besoin légèrement pour expulser CO^2, s'il y a des carbonates alcalins, et l'on ajoute peu à peu une sol. fraîchement préparée de nitrate mercureux pur, tant qu'il se forme un pr. rouge (le pr. volumineux se rassemble mal au début, et bien à la fin).

On ajoute un peu d'oxyde mercurique jaune délayé dans l'eau pour neutraliser l'excès d'a. nitrique, chauffe 10 min. à 100°, laisse refroidir, filtre, lave avec une sol. étendue de nitrate mercureux, où CrO^4Hg^2 est moins sol., et calcine, après dessiccation, en capsule de platine : on a alors Cr^2O^3 pur.

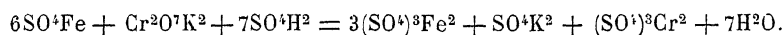
Cette méthode exige que le chromate en sol. soit en qté suffisante pour que l'on puisse voir se former au début le pr. de CrO^4Hg^2 quand on ajoute le nitrate mercureux à la sol. légèrement azotique.

197. Dosages volumétriques du chrome.

Les dosages volumétriques du chrome exigent que Cr soit à l'état de chromate alcalin soluble ; ils sont beaucoup plus avantageux comme rapidité que les dosages pondéraux, parce que dans la plupart des analyses de composés chromés, on est précisément amené à transformer Cr en chromate alcalin.

On a proposé de nombreuses méthodes ; on décrira seulement la méthode au sulfate ferreux (sel de Mohr) très employée dans les laboratoires métallurgiques, et la méthode de A. Carnot à l'eau oxygénée qui n'introduit aucun corps fixe nouveau dans la liq., ce qui peut être avantageux pour la continuation des dosages ; toutes deux sont très exactes.

a) **Dosage au sel de Mohr.** — Un sel ferreux versé dans une sol. sulfurique de chromate alcalin réduit CrO^3 à l'état de sel de Cr^2O^3 conformément à l'équation :

$$6SO^4Fe + Cr^2O^7K^2 + 7SO^4H^2 = 3(SO^4)^3Fe^2 + SO^4K^2 + (SO^4)^3Cr^2 + 7H^2O.$$

On voit donc que 6 Fe correspondent à 2 Cr ; une sol. de sel de Mohr ($SO^4Fe, SO^4Am^2 + 6H^2O = 392,2$ gr.) faite à raison de $\frac{6}{100}$ d'éq. $\left(\frac{392,2}{2} \times \frac{6}{100} = 11^{gr},77\right)$ par litre, correspondra donc à $0^{mgr},520$ de chrome par cmc.

Avec le titrage direct, le terme de la réaction est difficile à saisir, le passage de la couleur jaune du chromate à la couleur verte du sel chromique se faisant progressivement ; au contraire, par titrage en retour au caméléon, on a un changement brusque. On opère alors ainsi :

La sol. de chromate alcalin est additionnée d'a. sulfurique jusqu'à forte acidité, puis d'1 gr. de CO^3NaH pour préserver de l'action de l'air, et l'on y verse un excès de sol. de sel de Mohr à $11^{gr},77$ par litre, faite avec de l'eau au 1/10 sulfurique, jusqu'à ce que la couleur jaune initiale se soit changée en une couleur franchement vert émeraude : soit V le vol. versé exprimé en cmc. On détermine l'excès de sel de Mohr au moyen d'une sol. de MnO^4K qu'on verse dans la liq. jusqu'à ce que sa

couleur passe du *vert* au *rose* ; il se produit au moment où l'on approche du terme une teinte *gris sale* avertissant qu'il ne faut plus ajouter le caméléon que goutte à goutte. La sol. de chromate doit, bien entendu, être assez diluée pour que la couleur rose du caméléon ne soit pas masquée par la couleur verte du sel de Cr^2O^3 formé.

Soit n le vol. de caméléon versé jusqu'à apparition de la teinte rose, N celui qui est nécessaire pour produire la même teinte dans le vol. V de la sol. de sel de Mohr employée. Le vol. de sel de Mohr correspondant au chrome est : $V \times \frac{N-n}{N}$.
La teneur x du chrome est donc :

$$x = V \times \frac{N-n}{N} \times 0{,}520 \text{ mgr.}$$

Pour que le virage du caméléon soit net, on emploie des sol. de MnO^4K à 2gr,5 environ par litre (10 cmc. de la liq. type de sel de Mohr à 0,06 éq. correspondent à 4 cmc. de caméléon à 2gr,37 de MnO^4K par litre).

Si la qté de Cr à doser dépassait 0gr,025, la sol. type de sel de Mohr à 0,06 éq. conduirait à un vol. V trop grand pour les burettes. On emploie alors, tout en opérant de la même manière, une sol. de sel de Mohr plus concentrée, dont on fixe le titre soit par pesée directe de ce sel, soit en la comparant à la sol. type à 0,06 éq. au moyen du caméléon : dans ce dernier cas, si p. e. 20 cmc. de la sol. concentrée de sel de Mohr consomment k cmc. de caméléon, et 20 cmc. de la sol. type k' seulement, la teneur en chrome sera :

$$x = V \times \frac{N-n}{N} \times \frac{k}{k'} \times 0{,}520 \text{ mgr.}$$

b) **Méthode à l'eau oxygénée** (A. Carnot, *Ann. Min.*, (9), **6**, 550 ; 1894). — Elle est fondée sur la réaction de l'eau oxygénée sur l'a. chromique en sol. acide (195 *b*).

On emploie H^2O^2 très étendue (p. e. l'eau ordinaire à 10 vol. étendue au 1/10) qui se conserve ainsi assez longtemps sans altération. On la titre avec une sol. type de bichromate de K à 2gr,829 de $Cr^2O^7K^2$ fondu par litre, et qui contient 1 mgr. de Cr par cmc. ; pour cela on prend un vol. déterminé de cette sol. contenant approximativement autant de Cr que la prise d'essai du minerai, on la verse dans un bécher, l'étend à 50 cmc. environ, ajoute 1 cmc. d'a. sulfurique au 1/4 et fait couler goutte à goutte l'eau oxygénée avec une burette de Mohr en se plaçant au-dessus d'un papier blanc et agitant entre chaque goutte.

Les premières gouttes donnent des taches de teinte sombre qui disparaissent vite, puis une coloration bleue qui disparaît aussi par agitation en passant peu à peu au vert. On s'arrête à la première goutte ne donnant plus de tache bleue. Pour que la teinte verte persistante due au sel de Cr^2O^3 ne masque pas la coloration bleue fugitive, il ne faut pas plus de 0gr,1 de Cr dans la sol.

On opère exactement de même sur la sol. de chromate à doser, après avoir neutralisé exactement la liq., ajouté 1 cmc. d'a. sulfurique au 1/4, et étendu à 50 cmc. ; d'après les vol. d'H^2O^2 versés dans l'essai et le titre, on conclut la teneur en Cr de l'essai.

198. Séparations du chrome.

H^2S permet de séparer Cr des métaux précipitables par H^2S en liq. acide de Cr^2O^3, après avoir au besoin réduit les sol. de chromate à l'état de Cr^2Cl^6 par HCl et l'alcool à chaud (c'est ainsi qu'on sépare

p. e. Cr de Pb avec lequel il est associé dans les chromates naturels); il n'y a donc à envisager spécialement que la séparation d'avec les métaux ne précipitant pas par H^2S en liq. acide (ou précipitant diff^t, comme Mo avec lequel Cr est associé dans certains chromates).

a. ***Chrome et vanadium***. — Sont associés dans certains minerais; on précipite Va seul par l'azotate d'uranyle en sol. acétique [A. Carnot, *Ann. Min.*, (9), **14**, 163; 1898]: Cr reste dans la liqueur.

b. ***Chrome et molybdène***. — Dans la liq. alcaline contenant chromate et molybdate, on fait passer un courant d'H^2S qui donne un sulfosel soluble de Mo et un pr. de Cr^2O^3, aq., le chromate étant d'abord réduit par H^2S à l'état de Cr^2O^3. On traite alors le tout par HCl qui redissout Cr^2O^3 et précipite MoS^2 qu'on filtre: on précipite ensuite Cr^2O^3 par l'amm. dans la liq. HCl.

c. ***Chrome et tungstène***. — On traite les chromates et tungstates alcalins par HCl en excès, évapore à sec, reprend par un peu d'HCl qui dissout Cr et laisse WO^3 insol. (avec SiO^2); on filtre, reprend le résidu par l'amm. qui dissout WO^3 et laisse SiO^2 insol.

d. ***Chrome et alcalis***. — C'est une séparation qui ne se rencontre que dans l'analyse des chromates artificiels, où Cr est à l'état de CrO^3. On acidifie très légèrement par l'a. nitrique et précipite CrO^3 par le nitrate mercureux. Le filtrat est débarrassé de Hg par H^2S, et l'on y dose l'alcali à l'état de sulfate après addition d'a. sulfurique. S'il y avait SO^4H^2 à doser dans la liq. de chromate, on ferait une prise d'essai spéciale où l'on réduirait CrO^3 à l'état de Cr^2O^3 par HCl et l'alcool, précipiterait Cr^2O^3 par l'amm., puis doserait l'a. sulfurique par $BaCl^2$ dans le filtrat acidifié par HCl.

e. ***Chrome et alcalino-terreux***. — On amène Cr à l'état de Cr^2O^3 en sol. très légèrement HCl, et précipite les alcalino-terreux seuls par l'a. sulfurique (après addition d'alcool, s'il y a Sr ou Ca).

f. ***Chrome et aluminium***. — Cette séparation qui se présente fréquemment dans l'analyse des minerais de chrome ne peut se faire qu'en partant d'une sol. de chromate et aluminate alcalins; sous forme de sesquioxydes, Cr et Al ont des propriétés trop voisines pour pouvoir être séparés. On emploie suivant les cas, différentes méthodes :

1° Ajouter à la sol. alcaline d'aluminate et chromate du nitrate d'amm. en excès de façon qu'il n'y ait plus d'alcali libre; on concentre à l'ébullition : Al^2O^3 est seul et complètement précipité, mais en entraînant des traces de Cr;

2° Acidifier légèrement par l'a. azotique, ajouter du phosphate de Na et rendre excl^t acétique par l'acétate d'amm. puis faire bouillir: Al précipite seul et complètement à l'état de PO^4Al qu'on lave sur filtre avec de l'eau bouillante contenant un peu d'acétate d'amm.; le pr. calciné est bien blanc et ne retient pas du tout Cr. Dans le filtrat on dose Cr à l'état de PO^4Cr par l'hypo (196 *a* 2°);

3° Précipiter CrO^3 seul par le nitrate mercureux (196 *b*); Al reste entièrement en solution.

g. ***Chrome et fer***. — On transforme Cr en chromate alcalin; le fer reste insol. à l'état d'hydrate ferrique qu'on sépare par filtration.

199. Analyse de la chromite ou fer chromé.

On a à examiner : en métallurgie, comme minerai la chromite ou fer chromé, et comme produits finis les aciers au chrome et les ferro-chromes; dans les fabriques de couleurs minérales, les chromates et les oxydes de chrome. On ne s'occupera ici que du fer chromé; les aciers et fers au Cr seront examinés à propos du fer. Quant aux chromates naturels ou artificiels, ce qui a été dit à propos des procédés de

dosage et de séparation du chrome, suffit pour résoudre les cas pouvant se présenter en pratique.

La *chromite* a une composition assez variable, sa composition type Cr^2O^3, FeO (correspondant à 67 p. 100 de Cr^2O^3) étant modifiée par substitution de Al à Cr et de Mg et Ca à Fe ; la gangue est généralement quartzeuse. C'est un minerai particulièrement difficile à attaquer; on n'y arrive que par des fusions oxydantes en présence d'alcalis, qui transforment Cr en chromate alcalin : on reprend par l'eau bouillante qui dissout celui-ci avec les silicate et aluminate alcalins, et laisse insol. Fe^2O^3, CaO et MgO.

Les attaques ne sont complètes que si le minerai a été porphyrisé et passé au tamis de soie le plus fin, et l'on doit opérer sur des poids faibles, $0^{gr},5$ à 1 gr., et malgré cela on est fréquemment obligé de repasser à la fusion oxydante des résidus inattaqués.

On a utilisé successivement pour l'attaque : la potasse et le nitre en creuset d'argent; CO^3Na^2 avec nitre en creuset de platine, etc. Actuellement on emploie de préférence le bioxyde de sodium, à la fois alcalin et oxydant, qui fond à plus basse temp. que le mélange de CO^3Na^2 + nitre et n'attaque pas plus les creusets métalliques que ce mélange (Procédé Saniters, modifié par Brüstlein, *Bull. Ind. Min.*, (3), **10**, 409; 1896).

L'attaque des creusets de platine étant toujours assez forte ($0^{gr},2$ environ corrodés par opération) on emploie de préférence des creusets spéciaux en fer si l'on dose le chrome seul (analyse industrielle) et des creusets en nickel pour les analyses complètes.

a) **Dosage du chrome seul.** — Le principe de la méthode consiste à attaquer le minerai par Na^2O^2 de façon à obtenir du chromate de Na que l'on titre par le sel de Mohr et le permanganate.

$0^{gr},5$ de minerai porphyrisé sont mélangés avec 3 gr. de Na^2O^2 pur dans un creuset spécial en acier mince embouti, de 45 mm. de diamètre et 30 mm. de hauteur avec couvercle à bord rabattu. Il faut bien décaper l'intérieur du creuset avant l'opération pour éviter d'entraîner dans le liq. ultérieur de grosses particules d'oxyde de fer. On chauffe le creuset sur brûleur Bunsen 8 à 10 min. au rouge naissant, en agitant bien avec une spatule en fer, laisse refroidir, rajoute 1 gr. de Na^2O^2 et maintient en fusion encore pendant 5 min. au plus. La masse refroidie est reprise par de l'eau d'abord froide, puis bouillante dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir ; on obtient ainsi une sol. jaune de CrO^4Na^2 et un pr. de Fe^2O^3, CaO, etc. On étend à 150 cmc. environ, verse le tout dans une fiole conique et fait bouillir 15 à 20 min. pour décomposer Na^2O^2 en excès, ce qui est très important, car si on laissait Na^2O^2 libre, dans l'acidification ultérieure, il se produirait de l'eau oxygénée qui réduirait CrO^3 et l'on ne pourrait plus doser vol[t] le chrome.

Après ébullition, on ajoute 50 cmc. d'a. sulfurique au 1/2 qui dissout les oxydes et donne une liq. limpide; s'il y avait un résidu, c'est que l'attaque aurait été mal faite et il faudrait reprendre le résidu par Na^2O^2, etc. Dans la liq. sulfurique, on dose CrO^3 vol[t] par le sel de Mohr comme on l'a vu plus haut (197 *a*) ; les corps en sol. (Fe^2O^3, Al^2O^3, Ca, Mg, etc.) ne gênent pas le dosage. On opère dans une fiole conique de 1 litre en additionnant la liq. chromique de 50 cmc. d'a. sulfurique au 1/5 et de 1 gr. de CO^3NaH. On peut obtenir ainsi la teneur en Cr d'un minerai en 1/2 h. environ.

Si l'on avait opéré dans un creuset de nickel, comme il se forme Ni^2O^3 que ne détruit pas l'ébullition, il faut avant d'aciduler par l'a. sulfurique ajouter 25 cmc.

d'amm. et faire rebouillir 4 à 5 min. : NH^3 réduit Ni^2O^3 à l'état de NiO et l'on peut alors aciduler sans inconvénient avec l'a. sulfurique.

b) **Analyse complète de la chromite.** — L'attaque s'effectue de même, mais en creuset de nickel. Le creuset est un peu attaqué, mais cela n'a pas d'importance, les chromites ne contenant pas de nickel, et il suffit de diriger l'opération de façon à éliminer le nickel introduit dans l'attaque.

1 gr. de minerai porphyrisé mélangé à 6 gr. de Na^2O^2 est fondu au R. S. en creuset de nickel et maintenu 10 min. en fusion en remuant. On écarte un instant du feu et quand la masse est solidifiée, on rajoute 2 gr. de Na^2O^2 et 1 gr. de CO^3Na^2, refond 5 min. et laisse refroidir. On reprend par l'eau comme ci-dessus, fait tomber le tout dans une grande capsule de porcelaine et fait bouillir 20 min. On a ainsi un pr. brun P contenant Fe^2O^3 et MnO^2 à l'état d'oxydes, Ca et Mg à l'état de carbonates, et une liq. L contenant des chromate, aluminate, phosphate et silicate de soude. On décante et lave sur filtre le pr. P.

Dans la liq. L on ajoute 25 gr. de nitrate d'amm. en cristaux, chauffe et évapore à sec au B. M. : SiO^2, Al^2O^3 et PO^4Al sont précipités ensemble. On reprend par l'eau chaude, filtre et rajoute le pr. au précédent, ce qui reconstitue le minerai moins le chrome passé dans la liq. à l'état de CrO^4Na^2.

On peut doser CrO^3 pondéralement dans cette liq. (on ne peut pas le faire vol[t] à cause du nitrate d'amm. qui donnerait de l'a. nitrique libre en acidifiant), mais le plus sûr est de doser Cr sur une prise d'essai spéciale de 0[gr],5 comme précédemment, parce qu'il y a toujours un peu de CrO^3 retenu dans le pr. P.

Le pr. P est chassé du filtre avec un jet de pissette dans une capsule de porcelaine et dissous par 30 cmc. d'HCl, avec lequel on dissout aussi le peu de pr. adhérant au filtre. On évapore à sec et insolubilise la silice, etc., et l'on a finalement une sol. HCl de fer, alumine, Mn, Ni (provenant du creuset), CaO, MgO et P^2O^5. Cette sol. est analysée comme celle d'un minerai de fer : méthode des acétates qui précipite Fe^2O^3, Al^2O^3 et P^2O^5, que l'on sépare comme d'habitude (204 *b*) ; dans le filtrat acétique, on précipite Ni par H^2S; dans le nouveau filtrat chaud, on précipite Mn par Am^2S, puis CaO par l'oxalate d'amm. et MgO par le phosphate d'amm.

Il est nécessaire de tenir compte des impuretés : Al^2O^3, Fe^2O^3 et SiO^2 apportées par le bioxyde de sodium, en faisant un essai à blanc sur un poids égal à celui employé dans l'attaque.

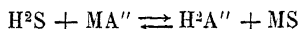
CHAPITRE XIV

GROUPE DU FER

200. Classification et propriétés analytiques générales.

Le groupe du fer comprend le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel et le zinc. Ces métaux (dont les poids atomiques sont très voisins et compris entre 55 et 65) sont tous divalents, et le fer est en outre trivalent dans les composés de sesquioxyde et le perchlorure $Fe^2 Cl^6$.

En dehors des analogies d'isomorphisme, ces métaux ont un caractère analytique commun : leurs sulfures sont insol. dans l'eau, mais sol. dans les acides forts. Ils ne sont donc pas précipitables par H^2S en liq. HCl, mais bien par Am^2S. On observe d'ailleurs une gradation depuis Mn jusqu'à Zn dans la façon dont se comportent les solutions salines neutres sous l'action d'H^2S, comme on l'a déjà vu à propos de la classification des métaux par H^2S (21), à cause de la réversibilité de la réaction :

$$H^2S + MA'' \rightleftharpoons H^2A'' + MS$$

dont l'équilibre est régi par la loi générale :

$$\frac{C^i_{H^2S} \times C^{i'}_{MA''}}{C^{i''}_{H^2A''}} = k,$$

A'' étant l'ion positif de l'acide H^2A''. En liq. neutre, de chlorure p. e., le Zn précipite presque complètement par H^2S, la valeur de la constante k étant assez petite pour ce métal (égale à 4 environ) ; mais pour Mn, k est très grand et la précipitation nulle. Avec une liq. à 5 p. 100 d'HCl et chaude, H^2S ne précipite aucun des métaux du groupe du fer.

En remplaçant HCl par un acide plus faible (9 *e*), l'a. acétique p. e., on modifie la valeur de la constante k : Zn précipite alors complètement en liq. non seulement neutre, mais même assez acétique et chaude, Ni, Co et Fe partiellement, et seul Mn reste entièrement en solution.

Enfin si à la liq. acétique, on ajoute un grand excès d'acétate alcalin, alors dans le système : H^2S, a. acétique, acétate alcalin, il s'établit un équilibre dans lequel il se produit un peu de sulfure alcalin libre (9 *f*), et l'on peut alors précipiter totalement Ni et Co par H^2S, surtout à chaud. Dans les mêmes conditions, la précipitation du fer n'est que partielle, et celle de Mn toujours nulle (G. Chesneau, *C. R.*, **138**, 968 ; 1904).

Ce sont ces conséquences des lois d'équilibre dans les doubles décompositions salines qui expliquent les méthodes habituelles de séparation des métaux du groupe du fer. On peut séparer ceux-ci des groupes du cuivre et de l'étain par H^2S en liq. HCl : seul le zinc peut être partiellement entraîné, si l'on est obligé de diluer beaucoup la liq. pour pouvoir précipiter d'une façon complète le plomb dont le sulfure est sol. dans HCl de concentration assez faible ; avec 5 p. 100 d'HCl en liq. chaude, Pb précipite il est vrai complètement et Zn reste en solution, mais pendant le lavage sur filtre, la liq. zincique est forcément diluée au contact d'H^2S gazeux et des traces de Zn restent avec PbS.

Dans le groupe du fer, on peut séparer exactement Zn de Mn en liq. acétique par H^2S, et de même Ni et Co de Mn en liq. acétique additionnée d'un grand excès d'acétate alcalin et chaude ; mais pour le fer, les propriétés du sulfure ne sont pas assez tranchées pour le séparer par H^2S d'autres métaux de son groupe, et il faut recourir à d'autres propriétés que celles des sulfures ; de même pour séparer Zn de Ni et Co.

Les sulfures de Ni et Co présentent une anomalie utilisable en analyse qualitative : après précipitation, leur état physique change rapidement surtout à chaud. Ils deviennent plus grenus et leur solubilité dans les acides forts devient presque nulle, en sorte que l'on peut en faire une séparation approximative d'avec Mn, Fe et Zn, en mettant en digestion leurs sulfures, précipités à chaud depuis 1 h., avec HCl étendu de 3 vol. d'eau et saturé de H^2S, qui laisse NiS et CoS presque totalement insol. et dissout les autres sulfures.

Le zinc forme exclusivement des combinaisons où il est divalent ; Mn, Co et Ni donnent des combinaisons supérieures au protoxyde, mais très peu stables et que l'ébullition décompose ; au contraire le fer donne avec les acides forts des combinaisons stables de sesquioxyde. Il est donc facile, en partant d'une sol. (HCl p. e.) de ces métaux que l'on peroxyde à chaud par Cl, Br, NO^3H, etc. d'avoir tous ces métaux à l'état de protochlorures, sauf Fe qui est à l'état de Fe^2Cl^6.

Si l'on traite alors la solution par un grand excès d'acétate alcalin, on transforme tous les métaux en acétate. Comme les protoxydes de Zn, Mn, Co et Ni sont des bases assez fortes, tandis que Fe^2O^3 est une base faible, leurs acétates sont très inégalement hydrolysés, surtout à chaud : les acétates de protoxyde supportent l'ébullition sans se décomposer sensiblement, tandis que l'acétate de Fe^2O^3 est complètement décomposé en a. acétique libre et acétate basique de fer insol. qui précipite ; c'est sur cette inégale résistance à l'hydrolyse des acétates des métaux de la famille du fer qu'est basée la méthode de séparation dite *des acétates*.

Les métaux du groupe du fer donnent dans les combinaisons où le métal est divalent des complexes avec NH^3 formant des sels très solubles : aussi NH^3 précipite-t-il incomplètement ou pas du tout les sels de protoxydes de ces métaux. Cette propriété permet de séparer le fer à l'état de Fe^2O^3 du zinc et du nickel, d'une façon quantitative par précipitation, au besoin répétée, au moyen de l'ammoniaque en excès. Ces complexes amm., stables à l'ébullition, sont détruits par Am^2S qui en précipite complètement les sulfures.

Fe et Co donnent avec Cy des complexes cyanurés dans lesquels les propriétés du métal sont entièrement dissimulées et que ne détruit pas même Am^2S ; Mn, Ni et Zn ne donnent rien de semblable, et l'on peut utiliser cette propriété pour séparer Ni de Co.

MANGANÈSE

Mn = 54,93.

Etat naturel et usages. — On rencontre le manganèse surtout à l'état d'oxydes : le minerai le plus important est la *pyrolusite* MnO^2, puis la *braunite* Mn^2O^3, la *haussmanite* Mn^3O^4, l'*acerdèse* Mn^2O^3, H^2O, le *psilomélane* ou manganite de baryte et potasse, etc. Le manganèse se rencontre encore fréquemment à l'état de carbonate CO^3Mn ou *dialogite*, et de silicate SiO^3Mn ou *rhodonite* ; plus rarement à l'état de sulfure, de phosphate, etc. ; il existe dans les cendres de beaucoup de végétaux.

Le manganèse est constamment employé dans la métallurgie du fer (ferromanganèses, spiegel, etc.) et entre dans la composition de nombreux aciers. Il est aussi employé en verrerie (savon des verriers), en céramique (émaux violets), etc.

201. Propriétés analytiques des composés du manganèse.

Le Mn fait la transition entre Cr et Fe : il se rapproche en effet de Cr par ses oxydes suroxygénés à fonction acide et par la forme de ses oxydes basiques MnO et Mn^2O^3 où il est divalent et trivalent, mais à

l'inverse de Cr, ce sont les composés de protoxyde qui sont les plus stables; les sels de Mn^2O^3 en sol. aq. se décomposent en général rapidement, et l'on n'a pas à en tenir compte en analyse (sauf pour le phosphate, utilisé dans le dosage colorimétrique de Mn).

Ce sont surtout les oxydes de Mn et les sels que forment les oxydes supérieurs MnO^3 et Mn^2O^7 à fonction acide que l'on a à considérer dans les analyses.

a. **Oxydes du manganèse.** — L'*oxyde manganeux* MnO est une poudre vert foncé se produisant par réduction des oxydes supérieurs au moyen de l'hydrogène au rouge. Peu altérable à froid, il est transformé au rouge en Mn^3O^4 par O ou H^2O. L'hydrate $Mn(OH)^2$, obtenu par la potasse versée dans un sel manganeux, est blanc, entièrement sol. dans l'amm. et les sels amm.; il s'oxyde rapidement à l'air en donnant Mn^2O^3, aq. brun, encore plus vite avec Cl ou un hypochlorite. Il est sol. dans HCl sans dégagement de Cl, tandis que tous les oxydes supérieurs traités par HCl donnent du chlore en formant $MnCl^2$.

L'*oxyde salin* $Mn^3O^4 = MnO^2, 2MnO$ se produit quand on calcine à l'air un oxyde quelconque de Mn. Il est presque inattaquable par l'a. nitrique ou sulfurique étendu. SO^4H^2 concentré l'attaque avec dégagement d'oxygène et formation de sels manganeux; HCl donne Cl vers 50°, et O à une temp. plus élevée.

Il existe des hydrates d'oxyde salin à compositions variées $m\,MnO^2$, MnO : p. e. par action de l'eau oxygénée et de l'amm. sur les sels manganeux, on obtient un pr. brun foncé contenant un hydrate de $Mn^6O^{11} = 5\,MnO^2, MnO$ fac^t sol. dans les acides (A. Carnot).

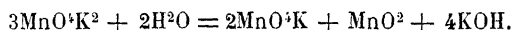
Le *sesquioxyde* Mn^2O^3 existe à l'état naturel; il est sol. dans les acides.

Le *bioxyde* MnO^2 domine dans les pyrolusites. On le produit par calcination à 180° du nitrate de Mn, ou, par V. H., en projetant des cristaux de ClO^3K dans une sol. azotique de Mn. Il possède la fonction acide et forme des manganites insol. de formules variées, depuis $2MnO^2,RO$ jusqu'à $9MnO^2,RO$. Cette propriété explique pourquoi le manganèse, précipité à l'état d'oxyde en présence de corps oxydants, entraîne de grandes qtés d'alcalins et d'alcalino-terreux. MnO^2 est à peine attaqué par NO^3H même concentré et bouillant; SO^4H^2 le dissout en dégageant de l'oxygène; HCl donne la réaction :

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + Cl$$

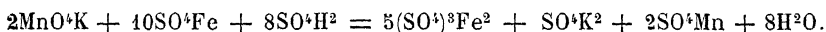
à temp. modérée ; à l'ébullition, il se dégage un peu d'oxygène avec le chlore.

L'*acide manganique* $MnO^3, H^2O = MnO^4H^2$ est un acide bibasique donnant des sels vert foncé. On produit fac[t] MnO^4K^2 par action de KOH sur un composé quelconque de Mn en présence de l'air ou d'un oxydant (nitre p. e.). L'a. manganique n'est stable qu'en sol. alcaline ; les acides le dédoublent immédiatement en MnO^2 et a. permanganique :

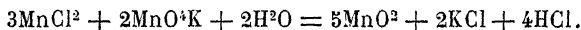
$$3MnO^4K^2 + 2H^2O = 2MnO^4K + MnO^2 + 4KOH.$$

Il est fac[t] réduit par le papier, l'alcool, SO^2, etc.

L'*acide permanganique* $Mn^2O^7, H^2O = 2MnO^4H$, est monobasique et donne des sels d'un rouge intense, se produisant par action sur les manganates verts des acides, même les plus faibles (CO^2 p. e.) : d'où le nom de *caméléon* donné au permanganate de K. Les corps réducteurs le ramènent à l'état d'a. manganique en sol. alcaline (la potasse impure contenant des azotites et cyanures produit cet effet) ; l'alcool, le papier, etc. le réduisent en oxydes bruns inférieurs.

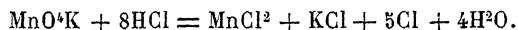
Les réducteurs minéraux en sol. acide : SO^2, sels ferreux, etc., le décolorent immédiatement à froid en donnant des sels manganeux :

$$2MnO^4K + 10SO^4Fe + 8SO^4H^2 = 5(SO^4)^3Fe^2 + SO^4K^2 + 2SO^4Mn + 8H^2O.$$

C'est sur cette propriété que sont basées les méthodes volumétriques de dosage du fer au caméléon MnO^4K, sel cristallisant anhydre en petits prismes inaltérables à l'air, que l'on trouve pur dans le commerce ; les solutions s'altèrent peu à peu à l'air, à cause des poussières qui agissent comme réducteur, et l'on doit reprendre leur titre de temps en temps avec des sol. titrées de sel ferreux.

Les sels manganeux jouent aussi le rôle de réducteurs sur le permanganate :

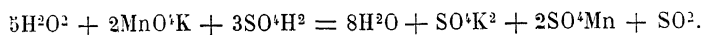
$$3MnCl^2 + 2MnO^4K + 2H^2O = 5MnO^2 + 2KCl + 4HCl.$$

Cette réaction est employée pour le dosage volumétrique du manganèse, en présence de corps susceptibles de saturer l'acide mis en liberté.

HCl, surtout à chaud, réduit le caméléon :

$$MnO^4K + 8HCl = MnCl^2 + KCl + 5Cl + 4H^2O.$$

Cette réaction montre l'utilité d'employer de préférence des liq. sulfuriques pour les dosages volumétriques au caméléon.

L'eau oxygénée décolore instantanément les sol. acides de caméléon

avec dégagement d'oxygène (réaction très sensible utilisée pour le dosage de H^2O^2) :

$$5H^2O^2 + 2MnO^4K + 3SO^4H^2 = 8H^2O + SO^4K^2 + 2SO^4Mn + SO^2.$$

En sol. neutre, Mn est précipité par H^2O^2 à l'état d'hydrate d'oxyde salin.

L'acide oxalique en sol. sulfurique chaude réduit MnO^4K, réaction employée pour le tirage du caméléon.

b. **Caractères distinctifs des sels manganeux.** — Les sels de protoxyde de Mn, seuls à considérer en analyse, sont rose pâle ; ils présentent certaines analogies avec les sels de Mg : ils ne sont pas précipités à froid par CO^3Ba ni par ZnO, donnent PO^4MnAm dans les mêmes circonstances que PO^4MgAm, et forment des sels doubles ammoniacaux solubles. Les sol. très étendues des sels de Mn s'hydrolysent et donnent à la longue un léger pr. de Mn^2O^3 par oxydation à l'air.

Potasse, soude. — Pr. blanc sale d'hydrate $Mn(OH)^2$ insol. dans un excès de R., brunissant rapidement à l'air ; pr. incomplet en présence de sels amm. et empêché par beaucoup de matières organiques.

Amm. — Ajouté peu à peu, donne le même pr. s'altérant vite à l'air, sol. dans un excès de R. quand il n'est pas altéré ; pr. incomplet ou nul en présence d'un grand excès de sels amm. Quand on ajoute à un sel de Mn, de l'eau oxygénée, puis de l'amm., on a un pr. immédiat, et complet à l'ébull., de Mn^6O^{11} ; avec NH^3 et Br, même pr. plus lent à se former.

CO^3K^2. — Pr. blanc gélatineux de CO^3Mn, moins altérable à l'air que l'hydrate ; insol. dans un excès de R., à peine sol. dans CO^3Am^2 qui, à la longue, laisse tout déposer sous forme d'oxyde brun.

A. oxalique. — Pr. blanc rosé cristallin, lent à se former, ne brunissant pas à l'air, un peu sol. dans un excès de R., sol. dans HCl.

PO^4Na^2H. — Pr. blanc, sol. dans HCl et l'a. acétique ; avec NH^3 en excès, il se forme un pr. blanc rosé de PO^4MnAm, empêché par le citrate d'amm.

H^2S. — Rien en sol. neutre ou acide ; les sels neutres d'acide très faible donnent au début un louche que dissipe un excès d'H^2S.

Am^2S. — En sol. neutre ou amm., pr. complet de MnS hydraté rose

pâle, ou blanc jaunâtre si Mn est en très petite qté ; devenant brun foncé à l'air en s'oxydant. Il est insol. dans Am^2S et les alcalis, fac[t] sol. dans HCl, NO^3H et l'a. acétique. La chaleur et la présence d'AmCl favorisent la précipitation ; l'oxalate, le tartrate et surtout le citrate d'amm. la retardent, mais à la longue le pr. se forme avec un grand excès d'Am^2S. Si Am^2S est ajouté concentré et en grand excès, le pr. se déshydrate partiellement à 100° et devient vert.

Prussiate jaune. — Pr. violacé (ou gris avec SO^4Mn), un peu sol. dans HCl, insol. dans l'amm.

Prussiate rouge. — Pr. brun, insol. dans HCl à froid, insol. dans l'amm.

Bioxyde de plomb. — Si l'on fait bouillir avec PbO^2 une sol. azotique de Mn, rigoureusement dépourvue d'HCl, et qu'on laisse déposer, on obtient un liq. rouge foncé ou rose s'il y a seulement des traces de Mn : c'est un suroxyde voisin de Mn^2O^7 qui se forme. Ce caractère est *très sensible*, mais avec un grand excès de sel de Mn, la réaction ne se produit pas, l'a. permanganique étant détruit par l'excès de sel manganeux (voir ci-dessus *a*). Comme PbO^2 contient souvent des chlorures quand il a été préparé par action des hypochlorites sur PbO, le mieux est de partir du minium qu'on traite par NO^3H, puis on ajoute le sel manganeux (azotate ou sulfate) et chauffe.

Chalumeau. — Avec le borax ou le sel de phosphore, au F. O. perle violette devenant incolore au F. R. Avec CO^3Na^2 au F. O. formation de manganate sol. en vert dans l'eau.

c. **Caractères distinctifs des manganates et permanganates.** — Leur couleur et les changements de teinte avec les acides ou les corps réducteurs, ainsi que le dégagement de Cl par HCl à chaud suffisent à les caractériser.

d. **Recherche qualitative du manganèse dans ses minerais.** — Cette recherche se fait toujours par V. S. en attaquant le minerai par un alcali et une matière oxydante ; on opère ainsi (Rivot) :

On mélange intimement la matière avec deux p. de CO^3Na^2 et 1 p. de nitre ; on fait fondre d'autre part 2 p. de potasse dans un creuset de porcelaine, verse dessus le mélange et chauffe au R. S. en maintenant la fusion quelques instants. Après refroidissement, on reprend par une sol. de potasse : s'il y a du Mn, la liq. est verte, et par acidification au moyen d'a. azotique, elle devient rouge. Comme il est facile d'opérer sur un fort poids (5 à 10 gr. p. e.), que le manganate est très colorant et qu'aucun autre corps ne peut donner de sol. verte analogue dans les mêmes conditions, c'est un procédé de recherche à la fois très sensible et très sûr.

DOSAGE DU MANGANÈSE

Le dosage du manganèse peut se faire *pondéralement* ou *volumétriquement :* c'est toujours volumétriquement qu'on fait le dosage du Mn dans les essais industriels. Il existe aussi des procédés *colorimétriques* employés pour les faibles teneurs de Mn, qui seront étudiés à propos des aciers (225). Enfin on peut encore précipiter électrolytiquement le Mn sous forme de MnO^2 en liq. sulfurique, mais le procédé est peu pratique parce que le dépôt n'adhère pas à l'électrode et doit être filtré.

202. Dosage pondéral du manganèse.

On précipite le Mn soit par Am^2S à l'état de sulfure, soit par le brome ou l'eau oxygénée en liq. amm. à l'état de peroxyde, et les pr. peuvent être pesés à l'état de Mn^3O^4 ou de MnS. Ce sont les modes les plus habituels et les plus précis de précipitation. Dans certains cas spéciaux, on peut se servir du pr. de PO^4MnAm obtenu dans les mêmes conditions que PO^4MgAm, et le peser à l'état de pyrophosphate $P^2O^7Mn^2$. On pourrait aussi précipiter Mn d'une façon complète par la potasse ou par CO^3Na^2, mais il est impossible de retirer complètement l'alcali du pr. par lavages même prolongés à l'eau bouillante, aussi vaut-il mieux ne se servir de ces procédés que pour des opérations intermédiaires de séparation, et non pour le dosage final.

			Mn	MnO
			—	—
100 p. de	Mn^3O^4	correspondent à	72,03 p.	93,01 p.
—	MnS	—	63,14 —	81,53 —
—	$P^2O^7Mn^2$	—	38,69 —	49,96 —

a. **Précipitation à l'état de sulfure.** — On part ordinairement d'une liq. HCl, et comme MnS se dépose lentement à froid, il est préférable de précipiter à l'ébullition.

On commence par saturer HCl par l'amm. à froid jusqu'à léger trouble, on ajoute quelques gouttes d'HCl dilué pour éclaircir la sol, et l'on fait bouillir. On ajoute alors environ 10 cmc. d'Am^2S jaune et fait bouillir encore 10 min., écarte du feu quelques instants, rajoute un peu d'Am^2S et après un repos de 15 min. décante sur filtre double. Dans ces conditions, il se forme MnS plus ou moins verdâtre, grenu et plus facile à laver que l'hydrate rose; si le liq. passe trouble, on repasse sur filtre jusqu'à ce que le filtrat soit clair. AmCl favorisant le dépôt, on devrait en ajouter si l'on partait d'une liq. neutre n'en contenant pas.

Comme MnS est très oxydable, il est nécessaire de laver à l'eau chaude addi-

tionnée de quelques gouttes d'Am^2S et de recouvrir l'entonnoir pendant la filtration ; on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de chlorures.
On dessèche rapidement à 100° (MnS se transforme partiellement en oxyde et sulfate), sépare du filtre et brûle le filtre à part. Pour des analyses courantes, on peut se contenter de calciner les cendres et le précipité dans une capsule de platine (grillage prolongé à très haute temp.) pour obtenir Mn^3O^4, mais c'est un peu incertain, SO^4Mn étant diff^t décomposable. Pour des dosages très précis, surtout si l'on a un poids un peu fort de MnS, on doit mettre les cendres du filtre calciné et le pr. en creuset de Rose taré avec addition d'un peu de fleur de soufre, faire passer un courant d'H ou d'H^2S sec, et chauffer jusqu'au rouge, laisser refroidir dans le courant gazeux 2 min., porter encore un peu chaud dans l'exsiccateur et peser le MnS vert clair obtenu, à composition bien constante. Il est bon de rechauffer avec de la fleur de soufre dans courant de H ou H^2S, pour vérifier que le poids est bien constant.
Si l'on opère la précipitation en présence de grandes qtés de Ca ou de Mg, le MnS entraîne de fortes quantités de ces corps (jusqu'à 30 p. 100 de son poids) même en opérant avec Am^2S exempt de carbonate : il est alors nécessaire de redissoudre le pr. encore humide sur le filtre par HCl dilué chaud (d = 1,1), recommencer la précipitation sans s'inquiéter du soufre mis en liberté, et de réunir les deux filtrats.

b. **Précipitation par l'eau oxygénée et l'ammoniaque** (A. Carnot). — Si dans la sol. d'un sel de Mn on verse de l'eau oxygénée (20 cmc d'H^2O^2 à 10 vol. pour 1 gr. de Mn) puis de l'amm. en assez grand excès et qu'on porte à l'ébullition 10 min. environ, on obtient un pr. brun foncé très volumineux qui renferme tout le manganèse et dans lequel le degré d'oxydation du métal est exprimé par la formule Mn^6O^{11} ou $5MnO^2$, MnO. Il se lave très rapidement à l'eau chaude.

Ce précipité entraîne fac^t les oxydes alcalino-terreux (jusqu'à 10 p. 100 de son poids) que le lavage n'enlève pas, surtout si l'eau oxygénée renferme des acides fixes, ce qui est presque toujours le cas. Les sels amm. en léger excès ne gênent pas. On peut purifier le pr. en redissolvant sur filtre par NO^3H très étendu additionné d'H^2O^2 ; le liq. filtré peut, aussitôt après, être reprécipité par l'amm. en excès à l'ébullition, et filtré de nouveau.
Ce précipité, même non purifié, se prête au dosage volumétrique par l'acide oxalique et l'acide sulfurique (206).

c. **Précipitation par le brome et l'ammoniaque**. — L'emploi du brome et de l'ammoniaque donne également lieu à la formation du peroxyde Mn^6O^{11}, mais à condition d'observer certaines précautions nécessaires pour obtenir une oxydation complète et un précipité se lavant bien.

La réaction se produit beaucoup plus lentement qu'avec H^2O^2 et l'amm., et l'on doit chauffer assez longtemps pour avoir une précipitation complète. La liq. HCl ou acétique, est neutralisée par l'amm. en très léger excès, puis additionnée de brome, jusqu'à ce que, même après agitation, il reste quelques globules de brome au fond du ballon. On chauffe ; le pr. brun foncé commence à se former ; on retire du feu, laisse refroidir, rajoute de nouveau de l'amm., puis du brome et encore un peu d'amm., pour finir sur une sol. amm. et on fait chauffer 1 h. 1/2 au moins. Le pr. est alors généralement complet ; on le jette sur filtre et on le lave longtemps à l'eau bouillante. Il est d'ailleurs nécessaire de conserver le filtrat, additionné de quelques

gouttes de brome, jusqu'au lendemain pour vérifier s'il ne précipite plus de peroxyde de Mn.

Si le liq. filtré était coloré en rose par l'a. permanganique, on devrait ajouter quelques gouttes d'alcool et chauffer pour précipiter le Mn du permanganate.

En opérant comme il vient d'être dit par précipitation progressive, l'entraînement de la chaux est infiniment moindre avec cette méthode qu'avec les deux précédentes, et même tout à fait nul (G. C.), mais elle est beaucoup plus longue comme opérations; cependant, comme les minerais de manganèse contiennent presque toujours de la chaux, c'est cette méthode qu'on emploie le plus souvent dans les laboratoires industriels pour les analyses complètes de ces minerais.

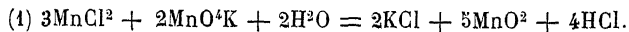
d. **Dosage à l'état de pyrophosphate $P^2O^7Mn^2$** (W. Gibbs). — On peut aussi précipiter le Mn de sol. ne contenant que ce métal avec des alcalis par le phosphate d'amm. ; cette méthode ne se prête donc pas aux analyses habituelles de minerais de manganèse et ne peut servir qu'à la séparation de Mn d'avec les alcalis, l'entraînement des alcalis par PO^4MnAm étant moindre que dans toutes les autres méthodes. On opère ainsi :

La sol. *neutre* de Mn est concentrée et traitée par un excès de phosphate d'amm.; le pr. est redissous par HCl après filtrage et lavage, puis on fait bouillir, ajoute un excès d'amm., continue l'ébullition 1/4 d'h., et maintient sur B. M. On recueille sur petit filtre le PO^4MnAm obtenu, et lave à l'eau froide avec peu d'eau (le pr. étant sol. dans 30000 p. d'eau) ; enfin on sèche et calcine, et obtient le pyrophosphate $P^2O^7Mn^2$ qu'on pèse.

203. Dosages volumétriques du manganèse.

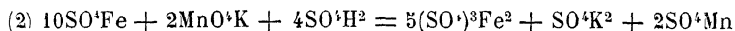
On a proposé de nombreuses méthodes ; elles ont toutes pour principe de partir d'un état bien défini du manganèse, sels manganeux (méthode de Guyard-Volhard), bioxyde MnO^2, oxyde salin Mn^6O^{11}, etc. Nous étudierons en détail la méthode de Guyard-Volhard qui, partant d'un sel manganeux, est la plus fréquemment employée dans les divers genres d'analyse, et nous indiquerons ensuite le titrage du caméléon ; pour les autres méthodes, leur mode opératoire sera donné à propos des essais industriels de manganèse.

a. **Méthode de Guyard-Volhard.** — Elle est basée sur la réaction déjà vue du caméléon sur les sels de MnO :

$$(1)\ 3MnCl^2 + 2MnO^4K + 2H^2O = 2KCl + 5MnO^2 + 4HCl.$$

La réaction étant lente à froid, c'est à chaud qu'on opère en versant le caméléon titré goutte à goutte dans la sol. de Mn, à laquelle on a ajouté un excès de corps assez basique pour saturer l'acide libre et celui provenant de la réaction, sans toutefois précipiter l'hydrate manganeux, sur lequel l'oxygène de l'air agirait pour son propre compte; on emploie dans ce but CO^3Ca ou plus généralement ZnO en grand excès, broyés au préalable avec de l'eau dans un mortier de façon à former un lait épais.

Le précipité brun qui se forme par l'addition du caméléon étant très volumineux, la *liqueur doit être très étendue* pour que le pr. se rassemble bien et qu'on puisse observer la teinte du liq. surnageant. Tant qu'il reste $MnCl^2$ dans la liqueur, le caméléon produit immédiatement une coloration brune qui se résout rapidement en un précipité se déposant avec l'excès de ZnO; l'action se ralentit peu à peu et finalement la teinte rosée produite par 1 ou 2 gouttes du caméléon en excès ne disparaît plus par l'agitation et persiste pendant plus d'1/4 d'heure : on admet que le terme de la réaction est alors atteint.

Une solution de caméléon titrée par rapport au fer d'après l'équation :

$$(2)\ 10SO^4Fe + 2MnO^4K + 4SO^4H^2 = 5(SO^4)^3Fe^2 + SO^4K^2 + 2SO^4Mn$$

et dont 1 cmc. correspond à n mgr. de fer, devrait d'après l'équation (1) être équivalente à $n \times \frac{3}{10} \times \frac{Mn}{Fe}$ soit : $n \times 0{,}2944$ mgr. de manganèse par cmc. Or l'expérience de nombreux laboratoires industriels indique qu'il faut substituer au coefficient 0,2944, un autre notablement différent : 0,3104 d'après L. Campredon, 0,307 d'après Wencélius, etc., chiffres correspondant respectivement à 94,8 p. 100 et 95,8 p. 100 de la quantité de caméléon théorique d'après l'équation (1). Cela tient (G. Chesneau, *Rev. Métal*, 4, 97; 1907) à ce que ce n'est pas MnO^2 qui se produit tout d'abord, mais un oxyde salin intermédiaire entre Mn^3O^4 et MnO^2, qui ne réagit plus que très lentement sur le caméléon : quand on a versé environ 85 p. 100 du caméléon théorique, la liq. est en effet complètement dépouillée de Mn et ce n'est plus qu'entre le pr. déjà formé (dont la composition correspond à ce moment à $9MnO^2$, MnO) et le caméléon, que se produit la réaction, naturellement beaucoup moins rapide et moins complète qu'entre corps dissous.

On conçoit donc que le terme de la réaction dépende beaucoup du mode opératoire: toutefois l'expérience prouve qu'en opérant toujours de la même manière, le coefficient à employer est toujours le même, ce qui donne à la méthode Guyard-Volhard une précision très satisfaisante, bien que l'erreur absolue commise dans chaque opération puisse atteindre 5 à 6 p. 100.

Voici en définitive le mode opératoire qui convient le mieux à tous les cas (G. Chesneau, *loc. cit.*), depuis les pyrolusites très riches jusqu'à des teneurs en Mn de 0,5 p. 100. La liq. HCl (vol. = 1/2 litre) ne contenant pas plus de $0^{gr},15$ de Mn (correspondant à peu près à $0^{gr},20$ de MnO^2 pur) est portée à l'ébullition, presque neutralisée par CO^3Na^2, additionnée à ce moment de 10 gr. d'oxyde de zinc (précipité pur, sans action propre sur le caméléon, sinon on doit l'humecter avec AzO^3H, dessécher et calciner au rouge pour détruire les matières réductrices) sous forme de lait obtenu par broyage avec de l'eau; on fait bouillir encore quelques secondes jusqu'à précipitation complète et rassemblement du pr. de Fe^2O^3, s'il y en a, qui forme une couche rouge au-dessus de la couche blanche de ZnO. On retire du feu et l'on verse *sans chauffer* le caméléon titré, en agitant fortement de temps en temps pendant 1/2 minute, et laissant reposer pour vérifier la teinte de la liq. qui s'éclaircit très vite (en quelques secondes), versant avec précaution et espaçant les gouttes quand la teinte rose ne disparaît plus que par agitation prolongée; le terme est atteint lorsque, après deux agitations successives de 1/2 min. chacune, à 1 min. d'intervalle, le liq. surnageant reste légèrement rosé pendant plusieurs minutes. On refait ensuite au besoin une seconde opération sur une autre prise d'essai, en versant en trois ou quatre fois le même vol. de caméléon moins 1 à 2 cmc., et achève ensuite en versant une ou deux gouttes seulement à la fois, en agitant entre chaque addition. L'opération doit durer 20 min. environ, et la temp. finale doit être voisine de 70°. Le coefficient à employer est alors de 0,307 par rapport au fer (soit 95,8 p. 100 du caméléon théorique).

Avec une sol. fraîche de caméléon préparée à raison de 6 gr. de sel pur par litre, il faut $38^{cmc},7$ de la sol. pour une qté de $MnCl^2$ correspondant à $0^{gr},200$ de MnO^2 pur (qui exigerait théoriquement $40^{cmc},4$ de cette sol.). Si la liq. de caméléon n'est pas fraîche, ou que l'on n'en connaisse pas le titre, le mieux est de la titrer par rapport à une liq. type de $MnCl^2$ pur (acidulée au 1/10 par HCl pour empêcher son hydrolyse) et dont on a établi la teneur en Mn par une méthode pondérale :

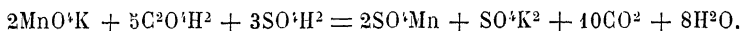
on opère comme ci-dessus pour le titrage du caméléon en prenant une qté de liq. type de $MnCl^2$ correspondant à 0gr,200 de MnO^2 et l'on a alors la teneur de l'essai en multipliant le titre en Mn du caméléon par le volume de celui-ci employé dans l essai.

La méthode de Guyard-Volhard réussit bien, même si le manganèse se trouve précipité pendant la saturation à l'état de sel insoluble (comme phosphate, p. e.).

Il est bon de faire un essai à blanc de l'oxyde de zinc sur 10 gr. pour déduire au besoin de l'essai la qté de caméléon nécessaire pour obtenir la teinte rose persistante avec ZnO seul.

b. **Dosage du manganèse dans le permanganate MnO^4K.** — C'est l'opération fréquente du *titrage du caméléon :* on le fait soit par les sels ferreux titrés, comme on le verra au fer, soit à l'acide oxalique de la façon suivante (dans les deux cas il faut opérer en liqueur très acide pour empêcher l'action du caméléon sur le sel manganeux produit) :

L'a. oxalique, en sol. sulfurique, réduit le caméléon conformément à l'équation :

$$2MnO^4K + 5C^2O^4H^2 + 3SO^4H^2 = 2SO^4Mn + SO^4K^2 + 10CO^2 + 8H^2O.$$

D'après cette équation, il faut 2/5 de MnO^4K, pour transformer $C^2O^4H^2$, soit 2×63 gr. d'a. oxalique cristallisé : $C^2O^4H^2, 2H^2O$. La réaction étant trop lente à froid, il faut opérer à chaud, mais comme à 100° SO^4H^2 dilué commence à décomposer l'a. oxalique en $CO + CO^2$, il ne faut pas dépasser 60°, et le mieux est d'opérer à 50°. Le titrage du caméléon à l'acide oxalique se fait donc comme il suit :

On pèse 0gr,63 de cristaux bien limpides d'acide oxalique pur (non effleuris) et se volatilisant sans résidu sur une lame de platine ; on les dissout dans l'eau, et on acidule par 5 p. 100 en volume d'a. sulfurique concentré, chauffe vers 50° et verse le caméléon avec une burette graduée : la coloration rouge disparaît, d'abord *lentement* en passant par le brun et le jaune, puis au bout de peu de temps *très vite* à chaque addition. On verse le caméléon jusqu'à coloration rose permanente : le virage est extrêmement net, et le titrage très précis.

En comparant l'équation précédente à celle qui représente la réduction du caméléon par les sels ferreux, on voit que la quantité de caméléon correspondant à 63 gr. d'acide oxalique, correspond à 55,9 gr. de fer.

204. Séparations du manganèse.

a. **Séparation d'avec les acides, les alcalis et les alcalino-terreux.** — La précipitation par Am^2S permet de séparer Mn des acides en général. Pour la séparation d'avec les métaux alcalins, alcalino-terreux et Mg, la méthode habituellement employée est celle du brome et de l'ammoniaque ; s'il y a seulement des alcalis, on peut employer avantageusement la précipitation sous forme de PO^4MnAm.

Pour la séparation de Mn d'avec les alcalino-terreux et Mg, on peut aussi employer la méthode des azotates de Sainte-Claire-Deville (185 *c* 2°) appliquée au pr. obtenu par H^2O^2 et l'amm. et redissous par l'a. azotique dilué additionné de H^2O^2.

Enfin, pour la séparation d'avec Ba, on précipite celui-ci par l'a. sulfurique en liq. HCl à l'ébullition.

b. **Séparation du manganèse d'avec l'aluminium et le fer : méthode des acétates.** — Le principe de cette méthode, d'une application continuelle en analyse, a été déjà examiné à propos des propriétés analytiques générales du groupe du fer (200) : elle exige que le fer ait été amené préalablement à l'état ferrique par des réactifs oxydants.

La solution HCl assez étendue (pas plus de 1 gr. des métaux dans 1/2 litre, parce que les pr. sont volumineux) est neutralisée par CO^3Na^2 ou CO^3Am^2 à froid dans un ballon jusqu'à forte coloration rouge, la liq. restant transparente et encore très légèrement acide : si l'on avait un trouble persistant, il faudrait revenir en arrière par HCl dilué ajouté goutte à goutte jusqu'à redissolution du trouble. On verse alors de l'acétate de Na ou d'Am en excès (50 cmc. par gramme d'oxyde. d'une sol. saturée, qui doit être légèrement acidulée par l'a. acétique, car ces solutions perdent à la longue de l'a. acétique et deviennent souvent alcalines). On porte alors à l'ébullition pendant un 1/4 d'h. (pas plus, sans quoi le pr. deviendrait mucilagineux et difficile à laver). On jette bouillant sur filtre, lave sommairement à l'eau bouillante, redissout le pr. sur filtre par HCl dilué chaud, et recommence la précipitation par l'acétate ; cela est nécessaire parce qu'il y a toujours du Mn et des alcalino-terreux entraînés dans le premier pr. On lave alors soigneusement à l'eau bouillante et ajoute les eaux de lavage au premier filtrat : la liq. contient le Mn et les terres alcalines.

Il faut filtrer bouillant, car à froid l'a. acétique redissout un peu d'acétate basique, l'hydrolyse de l'acétate ferrique croissant avec la température et diminuant par le refroidissement.

On ne peut pas calciner directement le pr. d'acétate basique de fer et alumine, parce que l'acide organique réduirait un peu de Fe^2O^3 à la calcination ; le mieux est de redissoudre le pr. une deuxième fois sur filtre par HCl, et de reprécipiter Fe^2O^3 par l'amm. à l'ébullition.

S'il y a beaucoup de Mn et peu de fer, il faut, avant d'appliquer la méthode des acétates, commencer par précipiter la liq. par l'amm. à l'ébull. après addition d'AmCl si l'on ne part pas d'une liqueur très HCl : Mn reste presque complètement dans la liq. avec les alcalino-terreux à cause de la solubilité de l'hydrate manganeux dans les sels amm. en excès. Il faut recevoir le filtrat dans de l'eau acétique pour empêcher l'oxydation par l'air de la sol. amm. de MnO, car le pr. de MnO^2 qui se produit alors entraîne beaucoup d'alcalino-terreux. Le précipité de Fe^2O^3, renfermant un peu de MnO, est dissous sur filtre par HCl dilué puis séparé par la méthode des acétates, et le filtrat ajouté au premier.

c. **Manganèse et chrome.** — Par l'amm. à l'ébull., on précipite Cr^2O^3 qui entraîne une partie du Mn et laisse l'autre en sol. Le pr. calciné et pesé est repris par fusion oxydante avec CO^3Na^2 et nitre. On reprend par l'eau bouillante qui dissout le chromate et le manganate alcalin, on ajoute quelques gouttes d'alcool et fait bouillir : tout le Mn est précipité à l'état de MnO^2, tandis que CrO^4Na^2 reste en sol. et l'on sépare par filtration.

ANALYSE DES MINERAIS DE MANGANÈSE

On n'a à considérer que les minerais oxydés de manganèse ou *manganèses ;* les minerais carbonatés s'analysent comme les sidé-

roses, que l'on examinera à propos du fer, ainsi que les alliages de fer et de manganèse : spiegel, fers et aciers manganésés, etc.

Les manganèses sont des mélanges de pyrolusite MnO^2 avec Mn^2O^3, du fer, de l'argile et SiO^2, des carbonates de Ca et de Mg, de la baryte combinée à MnO^2, ou à l'état de carbonate ou de sulfate, et des traces de Cu et Co ainsi que des alcalis. Ils renferment parfois du silicate de Mn. Voici un exemple d'analyse (d'après R. Fresenius) :

Eau	2,18 p. 100
Silice	6,80 —
Al^2O^3	2,20 —
Fe^2O^3	0,89 —
MnO^2	81,85 —
MnO	2,10 —
CaO	0,80 —
MgO	0,14 —
BaO	1,40 —
SO^3	0,47 —
P^2O^5	0,36 —
CO^2	0,32 —
Alcalis	0,44 —
Total	99,95 p. 100

On a à considérer les analyses industrielles des manganèses et l'analyse complète.

205. Analyse industrielle des manganèses.

L'analyse des minerais de manganèse dans les usines métallurgiques (Wencélius, *Méthodes d'analyse des laboratoires d'aciéries Thomas ;* Béranger, éd., 1902) comporte les dosages suivants : *humidité, perte au feu, gangue insoluble, fer, manganèse, soufre* et aussi le *phosphore* dans les usines où l'on ne mélange pas les minerais de Mn avec des minerais de fer déjà phosphoreux.

Humidité. — Se dose sur 10 gr. à l'étuve à 120° jusqu'à poids constant ; à 100°, chiffre souvent admis dans les contrats, toute l'humidité ne s'en va pas.

Perte au feu. — Se détermine sur 2 à 3 gr. en creuset de porcelaine chauffé au R. V. jusqu'à poids constant; elle comprend : l'eau hygrométrique, l'eau combinée, CO^2 des carbonates, les matières organiques et l'oxygène de MnO^2 en sus de Mn^3O^4. S'il y a FeO et MnO dans le minerai, il y a suroxydation, donc augmentation de poids pour cette partie, mais comme Fe et Mn seront estimés en Fe^2O^3 et Mn^3O^4, la perte au feu trouvée doit bien faire le complément à 100 des matières fixes dosées.

Gangue (silice et argile). — On attaque 10 gr. dans un vase cylindrique d'un 1/2 litre par 60 cmc. d'HCl concentré et un peu de ClO^3K pour bien peroxyder le fer. On chauffe doucement jusqu'à attaque complète (résidu blanc) en recou-

vrant d'un verre de montre, puis évapore à sec au B. M. dans une capsule de porcelaine, reprend par un peu d'HCl bouillant étendu de 2 à 3 vol. d'eau et filtre. L'argile n'est presque pas attaquée par HCl à 100° et l'on a ainsi la silice, l'argile, et autres gangues insolubles (SO^4Ba p. e.). Le filtrat est étendu à 1 litre en vase jaugé pour les autres dosages.

Si la gangue contient encore du Mn (minerai à silicate de Mn), on fait une fusion du résidu insol. avec CO^3KNa et une pincée de ClO^3K, insolubilise SiO^2, etc. et rajoute le filtrat à la liq. primitive.

Fer. — Le fer est dosé volumétriquement sur 100 cmc. (1 gr.) par la méthode *Reinhardt* (209 *a* 2°), qui réussit bien, même en présence des sels manganeux.

Manganèse. — Se dose par la méthode de Guyard-Volhard : 100 cmc. de la liq. (1 gr. de minerai) sont étendus à 1/2 litre en ballon jaugé et c'est sur 100 cmc. de la nouvelle liq. (0gr,2 de minerai) qu'on fait l'essai en opérant comme il a été indiqué précédemment (203 *a*).

Soufre. — Se dose sur 3 gr. de minerai qu'on fond en creuset de platine avec 5 gr. de CO^3KNa et 0gr,5 de nitre. On couvre le creuset et chauffe progressivement, laisse 20 min. au rouge, reprend la masse refroidie par l'eau bouillante, filtre et dans la liq. rendue HCl précipite SO^3 par $BaCl^2$.

Phosphore. — Se dose sur 400 à 500 cmc. de la liq. primitive (4 à 5 gr. de minerai). On sursature par l'amm. et fait bouillir; on précipite ainsi Fe^2O^3 et PO^4Fe avec un peu de Mn, reprend le pr. par l'a. azotique, et précipite le phosphore dans cette liq. par le réactif molybdique.

Après avoir effectué ces différents dosages, on fait la somme des corps dosés : gangue, matières volatiles, fer évalué en Fe^2O^3, Mn en Mn^3O^4, S en SO^3, P en P^2O^5, et l'on admet que le complément à 100 représente Al^2O^3, CaO, MgO et BaO.

206. Analyse complète des minerais de manganèse.

On peut avoir à rechercher et à doser les corps suivants : Mn, Fe, CaO, MgO, BaO, Al^2O^3, Cu, Co, Ni, Zn ; l'oxygène en sus de MnO ; CO^2, SiO^2 (quartz et silice des silicates), SO^3 (de SO^4Ba), P^2O^5 et As^2O^5 ; enfin les alcalis (K^2O), l'humidité et l'eau combinée de l'argile et des hydroxydes.

Pour réaliser un bon échantillonnage, comme le minerai est souvent très irrégulier, il faut pulvériser au mortier d'agate 20 gr. environ qui serviront aux différentes prises d'essai.

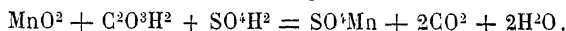
Humidité. — Se dose comme ci-dessus par dessiccation à 120°.

Acide carbonique. — On attaque 2 à 5 gr. par l'a. nitrique et reçoit CO^2 dégagé dans $BaCl^2$ ammoniacal.

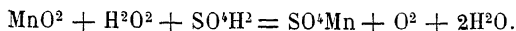
Oxygène disponible en sus de MnO. — Cet essai se faisait autrefois comme essai industriel alors qu'on employait les pyrolusites exclusivement pour la préparation du chlore. Nous indiquerons seulement le principe des méthodes anciennes, utilisées à ce point de vue spécial, et nous entrerons dans quelques détails pour une méthode au permanganate employée pour compléter l'analyse des manganèses par le dosage de l'oxygène disponible.

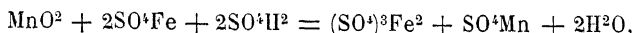
1° Méthode de Gay-Lussac. — Elle consiste à attaquer le minerai par HCl et à recevoir le chlore dégagé dans un excès de sol. froide de potasse, dont on fait ensuite l'essai chlorométrique.

2° Méthode de Frésénius et Will. — Elle est fondée sur la réaction de l'a. oxalique sur MnO^2 en présence d'a. sulfurique concentré, en chauffant vers 60° :

$$MnO^2 + C^2O^3H^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + 2CO^2 + 2H^2O.$$

On peut opérer dans un app. Bobierre à perte de poids comme pour le dosage de CO^2 dans les carbonates (115 *b*).

3° *Méthode volumétrique de Lunge.* — Elle est basée sur ce que MnO^2 en présence de l'eau oxygénée et de SO^4H^2 étendu dégage à froid une qté double de l'oxygène de MnO^2 en sus de MnO :

$$MnO^2 + H^2O^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + O^2 + 2H^2O.$$

4° *Méthode au permanganate.* — Le procédé le plus simple consiste à attaquer à chaud le minerai de manganèse dans un ballon ordinaire par SO^4H^2 en présence soit d'un excès d'a. oxalique titré, d'après la réaction précédente de Frésénius et Will, soit par le sulfate ferreux titré, et dans les deux cas de doser l'excès de réactif titré par MnO^4K, après avoir rendu la liq. très acide par l'a. sulfurique pour éviter l'action de MnO^4K sur le SO^4Mn, et avoir laissé refroidir. Avec le sulfate ferreux p. e. on a la réaction :

$$MnO^2 + 2SO^4Fe + 2SO^4H^2 = (SO^4)^3Fe^2 + SO^4Mn + 2H^2O,$$

d'où l'on conclut que 1 gr. de Fe correspond à 0,778 de MnO^2.

S'il y a des matières organiques ou de l'oxyde ferreux, la détermination de l'oxygène disponible est impossible.

SiO^2, métaux alcalino-terreux, alcalis, manganèse, fer. — On part de 1 gr. si le minerai est riche, de 2 gr. si le minerai est pauvre. On attaque par HCl concentré dans une capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir jusqu'à ce que le résidu ne soit plus coloré en brun foncé, ajoute 5 cmc. d'NO^3H pour assurer la peroxydation du fer et évapore à sec pour insolubiliser SiO^2. On reprend par HCl étendu et filtre ; le résidu est lavé, calciné et pesé, puis fondu avec 5 à 6 fois son poids de CO^3NaK au rouge dans un creuset de platine. Si la masse refroidie est blanche ou à peine bleu verdâtre, on ne se préoccupe plus du résidu, car il ne contient pas de Mn ; s'il est vert plus ou moins foncé, on reprend par de l'eau bouillante et fait tomber dans une capsule de porcelaine où l'on reprend par HCl, etc., comme pour l'attaque d'un silicate (on ne doit pas traiter la masse verte par HCl dans du platine parce que MnO^3 + HCl dégage Cl qui l'attaquerait). On jette la silice (qui peut contenir encore SO^4Ba) sur le filtre et joint le deuxième filtrat au premier : on a ainsi en solution tout le Mn avec les autres métaux.

Dans la liq. bouillante, on précipite Ba par une goutte ou deux d'SO^4H^2 (éviter un excès d'SO^4H^2 qui pourrait gêner plus tard s'il y a beaucoup de chaux).

On neutralise ensuite la liq. filtrée par l'amm., fait bouillir et précipite Fe^2O^3, Al^2O^3, P^2O^5 et As^2O^5 avec un peu de Mn, par l'amm. ajoutée en faible excès ; le filtrat est recueilli dans un ballon contenant de l'eau acétique (l'a. acétique empêchant la pr. de peroxyde de Mn par action de l'air).

Le pr. est redissous sur filtre par HCl dilué bouillant et on applique la méthode des acétates (204 *b*) pour séparer le Mn entraîné par Fe^2O^3 (si l'on avait appliqué la méthode des acétates tout de suite à la première liqueur, on aurait eu un fort entraînement d'alcalino-terreux) ; le filtrat de la méthode des acétates est ajouté au précédent.

On a ainsi : un pr. d'acétate basique de Fe^2O^3 et Al^2O^3 (avec P^2O^5 et As^2O^5) où l'on fait les séparations par les méthodes habituelles, et une liq. contenant Mn, Ca, Mg et les métaux : Cu, Co, Ni, Zn, dont les oxydes sont solubles dans l'ammoniaque.

La liq. refroidie est traitée par un excès de brome, puis par l'amm., pour précipiter le Mn (202) en ayant soin de terminer par une liq. amm. pour ne précipiter que le manganèse.

Si l'on n'a pas eu à ajouter à la liq. principale le résultat de la fusion du résidu siliceux par CO^3Na^2, on peut admettre que le pr. de Mn est pur et on n'a qu'à le calciner pour Mn^3O^4. Dans le cas contraire, il retient énergiquement des alcalis et il faut après lavage à l'eau le redissoudre sur filtre par HCl et recommencer la précipitation par l'amm. et le brome.

Dans le premier filtrat contenant Ca et Mg, on dose ceux-ci par les méthodes

ordinaires, et aussi les alcalis, sous forme de sulfates (si on n'a pas eu à ajouter le produit de l'attaque par CO^3Na^2).

SO^3 et P^2O^5. — Se dosent sur un poids plus fort comme dans l'essai industriel.

Cu, Co, Ni, Zn. — Sont en général en assez faibles qtés pour ne pas gêner les dosages précédents, et on ne peut les déterminer que sur un poids assez fort, 10 à 20 gr., qu'on traite par NO^3H assez concentré en chauffant plusieurs heures vers 60°; on dissout ainsi les carbonates alcalins et les oxydes de Cu, Co, Ni et Zn, la majeure partie de Fe et à peine de MnO^2. On évapore le liquide à sec, maintient vers 180°, reprend par NO^3H étendu qui laisse tout MnO^2 et presque tout Fe^2O^3 insolubles. La liq. azotique est évaporée à sec, reprise par HCl, etc. pour expulser NO^3H, puis on redissout par HCl dilué, rend exclusivement acétique par un excès d'acétate alcalin et précipite à chaud Cu, Co, Ni et Zn par H^2S : on les sépare ensuite par les méthodes qui seront indiquées ultérieurement.

Dosage spécial du baryum. — S'il y a trop peu de Ba pour avoir un pr. appréciable avec SO^4H^2 sur l'attaque de 1 gr. ou 2 gr., on traite 10 à 20 gr. par CO^3Na^2 concentré et bouillant pour transformer tout SO^4Ba en CO^3Ba. La masse lavée plusieurs fois à l'eau bouillante par décantation est traitée par NO^3H étendu (HCl dissoudrait MnO^2), et dans la liq. on précipite à l'ébullition Ba par SO^4H^2.

Calcul de l'analyse. — Si l'on n'a pas fait le dosage de l'oxygène disponible en sus de MnO, on évalue Mn en Mn^3O^4 et Fe en Fe^2O^3, et l'on porte telle quelle la perte au feu, qui comprend l'oxygène dégagé, l'eau et CO^2.

Si l'on a fait le dosage de l'oxygène disponible, on calcule le MnO^2 correspondant, et l'excédent de Mn est évalué en MnO. Il faut ensuite calculer l'eau combinée qui est égale à la perte au feu, diminuée de CO^2 et de l'oxygène dégagé pendant la calcination, dont le poids est égal à $MnO^2 + MnO$ (poids calculé) diminué de Mn^3O^4 (poids obtenu directement) : c'est ainsi qu'a été obtenu le tableau d'analyse précédent.

FER

Fe = 55,84

État naturel. — Le fer se rencontre dans des minerais très abondants : les oxydes, carbonates et sulfures sont les plus répandus et on les trouve dans presque tous les terrains géologiques.

Les minerais d'oxydes sont : le *fer magnétique* ou *magnétite* Fe^3O^4, anhydre et généralement cristallisé, constituant le minerai de fer le plus pur; les peroxydes de fer Fe^2O^3 anhydres ou hydratés : *fer oligiste* ou *spéculaire* Fe^2O^3, anhydre cristallisé; l'*hématite rouge*, anhydre amorphe : la *gœthite*, hydrate cristallisé Fe^2O^3, H^2O; l'*hématite brune* hydrate amorphe $2Fe^2O^3$, $3H^2O$ et ses nombreuses variétés (limonite, minerais en grains ou pisolithiques, minerais oolithiques en petits grains généralement phosphoreux, minerais des marais, etc.).

Les minerais de carbonate sont : la *sidérose* ou *fer spathique* CO^3Fe, cristallisé, isomorphe du spath d'Islande et de CO^3Mg avec lequel il est souvent associé; puis les carbonates amorphes : fer des houillères, fer carbonaté lithoïde, fer carbonaté argileux ou sphéro-sidérite.

Le minerai de fer sulfuré est la *pyrite de fer* FeS^2, souvent associée au sulfure de cuivre dans la chalcopyrite ; elle sert comme minerai de soufre pour la fabrication de l'a. sulfurique, et une fois grillée elle constitue un minerai de fer peroxydé Fe^2O^3.

Le fer existe en outre dans un grand nombre de minéraux, notamment dans les silicates, et à l'état de bicarbonate dans les eaux minérales dites *ferrugineuses*.

Il est fréquemment accompagné par Mn et Al dans ses minerais oxydés.

207. Propriétés analytiques du fer et de ses composés.

Le fer en tant qu'élément fonctionne tantôt comme divalent ($FeCl^2$), tantôt comme trivalent ($FeCl^3$). Il donne des oxydes correspondant à ceux de Mn et Cr, sauf à Mn^2O^7; l'oxyde correspondant à MnO^3 n'a aucune stabilité. Comme Cr, il donne des sels de protoxyde et de sesquioxyde, mais les sels de protoxyde sont moins oxydables que ceux de CrO, et on peut pratiquement les manier au contact de l'air. Ceux de sesquioxyde sont beaucoup plus fortement hydrolysés que les sels de Cr^2O^3, et leurs dissolutions ne se conservent, même à temp. ordinaire, qu'en liq. acide. La chaleur favorise la décomposition hydrolytique des sol. ferriques neutres ou contenant des acides faibles. Sous beaucoup de rapports, les sels ferreux se comportent comme ceux de Mg (mais avec cette différence qu'ils précipitent par Am^2S), les sels ferriques comme ceux d'Al.

Le fer présente au plus haut degré la propriété de former des complexes, notamment avec le cyanogène, complexes dans lesquels ses propriétés analytiques habituelles sont complètement dissimulées : *ferrocyanogène* $Fe(CN)^6$ quadrivalent, et *ferricyanogène* $[Fe(CN)^6]^2$ hexavalent. Les composés où entrent ces complexes sont remarquablement stables, et on ne peut les détruire que par chauffage avec SO^4H^2 qui les transforme en composés ferreux. Plusieurs de ces composés, comme le ferrocyanure ferrique ou bleu de Prusse, sont tout à fait insol. dans l'eau, même acidulée par HCl, mais on ne peut pas les utiliser au point de vue quantitatif parce qu'ils sont extrêmement colloïdaux et ne peuvent être lavés complètement.

Comme métal, le fer est très oxydable en présence de l'eau et des acides et agit comme réducteur sur les solutions salines peroxydées ; obtenu par réduction d'un oxyde au rouge par H, il est pyrophorique.

On n'a à considérer en analyse que les chlorures, les oxydes, les sulfures et les sels ferreux ou ferriques.

Les *chlorures* $FeCl^2$ et $FeCl^3$ sont très solubles et volatils à temp. élevée, surtout le second. Les sol. de $FeCl^3$, surtout acides, perdent du fer par ébull. prolongée ; évaporées à sec au-dessus de 100°, elles laissent un résidu de Fe^2O^3 avec très peu d'HCl. $FeCl^3$ est sol. dans l'éther.

Le *protoxyde* hydraté $Fe(OH)^2$ obtenu par précipitation d'un sel ferreux par un alcali est un pr. blanc verdâtre très oxydable à l'air, très sol. dans AmCl comme $Mg(OH)^2$; le protoxyde anhydre FeO, difficile à

obtenir pur (par un mélange de CO et CO^2 à volumes égaux sur Fe^2O^3 au rouge) est également très oxydable et sol. dans les acides.

L'*oxyde magnétique* Fe^3O^4 (oxyde salin Fe^2O^3, FeO) se produit dans l'action de H^2O sur le fer métallique au rouge. Artificiel ou naturel, il est difficilement attaquable par les acides. Grillé à l'air au rouge, Fe^3O^4 donne Fe^2O^3. Après fusion avec CO^3Na^2, il devient fac[t] attaquable par HCl.

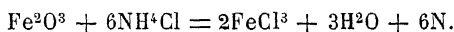
Son hydrate obtenu par KOH sur un mélange de sels ferreux et ferriques n'a pas d'intérêt en analyse.

Le *sesquioxyde anhydre* Fe^2O^3 ou *colcothar*, est le composé le plus stable du fer, et c'est presque toujours sous cette forme qu'on dose celui-ci. Au rouge blanc, il perd de l'oxygène pour donner Fe^3O^4 ; mais la chaleur rouge des moufles ne produit pas cette décomposition.

Fe^2O^3 anhydre naturel (oligiste) ou artificiel (hydrate calciné au rouge) est diff[t] attaqué par les acides, pas du tout par NO^3H, mieux par HCl, mais très lentement (il faut plusieurs jours à chaud), mieux encore par un mélange d'HCl et SO^4H^2, ou par SO^4H^2 avec 3/8 d'eau, bouillant, ou par les bisulfates alcalins. Il est réduit par l'hydrogène dès 300° et volatilisé au rouge par Cl ou HCl (différence avec SiO^2 et Al^2O^3, utilisée quelquefois pour la séparation de FeO^3 d'avec ces corps).

Hydraté (hydrate naturel, ou artificiel précipité par NH^3 d'une sol. bouillante de sel ferrique), c'est un corps brun-rouge fac[t] attaqué par les acides forts, sauf s'il a été laissé longtemps (6 à 7 h.) dans l'eau bouillante, ce qui le transforme en gœthite rouge insol. dans NO^3H. Il se déshydrate vers 175° en restant sol. dans HCl et SO^4H^2, mais devenu insol. dans NO^3H ; au R. S. il donne Fe^2O^3 cristallisé avec incandescence (oxyde *cuit* insol. dans les acides). On le rend réattaquable par les acides en le réduisant au moyen d'H, ou plus simplement en le fondant au rouge avec CO^3KNa (formation de ferrite alcalin).

Obtenu par précipitation au moyen de KOH ou NaOH, il retient énergiquement les alcalis et son lavage est impossible. Aussi doit-on le produire par NH^3 à chaud (à froid, il se produit un sel basique au lieu d'hydroxyde et le pr. est incomplet) ; on doit le laver longtemps à l'eau bouillante pour éliminer AmCl, sans quoi, à la calcination, il se produit une perte par volatilisation de $FeCl^3$, conformément à l'équation :

$$Fe^2O^3 + 6NH^4Cl = 2FeCl^3 + 3H^2O + 6N.$$

Précipité par NH^3, il entraîne fac[t] les alcalino-terreux, ZnO, NiO, etc., à cause de sa fonction acide ; l'entraînement est moindre si on verse la sol. ferrique préalablement neutralisée dans de l'amm. tiède en grand excès.

A côté de l'hydrate ferrique, il faut placer les sels très basiques de Fe^2O^3 qu'on obtient en saturant des sol. froides acides de $FeCl^3$ par CO^3Am^2 jusqu'à ce que le liq. devienne rougeâtre et se trouble, tout en restant acide au tournesol; il se produit ainsi des sol. colloïdales de Fe^2O^3 (Béchamp) qui par ébullition donnent un pr. complet du fer à l'état de sel basique, ou plutôt d'oxyde polymérisé combiné avec très peu d'acide : cela est dû à la dissociation hydrolytique du sel croissante à chaud et pratiquement complète à l'ébullition même en présence d'un peu d'acide libre ; il faut d'ailleurs filtrer bouillant et laver à l'eau bouillante contenant AmCl, parce qu'à froid l'hydrolyse rétrograde et le fer se redissout partiellement dans l'acide. Avec l'acétate ferrique, ce mode de précipitation est encore plus facile, un peu d'a. acétique libre ne gênant pas la précipitation de l'acétate basique à l'ébullition.

Le *sulfure de fer* obtenu par précipitation d'un sel ferreux par Am^2S est un pr. noir gélatineux très sol. dans les acides et très oxydable. Le Am^2S peut être jaune sans inconvénient; la précipitation est lente et incomplète, et la liq. reste verte, si la sol. est parfaitement neutre : s'il y a AmCl en excès, le pr. est complet, même en sol. très étendue, à la condition d'attendre un jour ou deux. On doit le laver avec de l'eau à Am^2S, car il est extrêmement oxydable. Il est fac[t] sol. dans HCl dilué quand il est frais ; oxydé à l'air sur filtre, il se transforme en oxysulfure roussâtre, très diff[t] sol. dans HCl. Si l'on a un sel ferrique, on obtient le même pr. avec S mélangé. Fortement chauffé au rouge, dans un courant d'H avec S en poudre, il donne un sulfure anhydre correspondant rigoureusement à FeS (H. Rose) ; dans un courant de H^2S, on n'obtient pas FeS exact.

a. **Caractères distinctifs des sels ferreux**. — Les sels ferreux hydratés sont généralement vert clair : anhydres, ils sont blancs. Les sol. sont vert pâle, altérables à l'air, surtout si elles sont neutres (précipitation lente de sels ferriques basiques), moins altérables si elles sont acides; elles agissent comme réducteurs. Les sels ferreux exempts de sels ferriques ne rougissent pas le tournesol.

H^2S. — Rien en sol. acide et même neutre, coloration noire avec les acides organiques faibles : avec l'acétate de soude, on a une précipitation partielle même s'il y a un peu d'a. acétique libre.

Am^2S. — Pr. complet de FeS noir en sol. neutre ou amm., insol. dans un excès de R. fac[t] oxydable à l'air. S'il y a peu de fer, on n'a qu'une coloration verte plus ou moins foncée, et précipitation au bout de 24 h., s'il y a AmCl présent en forte proportion.

KOH, NaOH. — Pr. d'hydrate ferreux complet, insol. dans un excès de R., verdissant rapidement à l'air (par suite de la formation de Fe^3O^4 hydraté, quelquefois avec dégagement d'H) et devenant finalement rouge brun (peroxyde hydraté). Le pr. est empêché par les matières organiques).

Amm. — Même pr. sol. dans un excès de R. surtout en présence de AmCl ; la sol. verdâtre devient rapidement ocreuse à l'air.

CO^3K^2. — Pr. blanc d'hydrocarbonate, moins rapidement oxydable à l'air que l'hydrate.

CO^3Ba. — Rien à froid, sauf avec le sulfate.

Oxalate de K. — Pr. jaune d'oxalate ferreux, sol. en jaune dans un excès de R. ; pr. lent avec l'acide oxalique ; sol. dans HCl.

$FeCy^6K^4$. — Pr. blanc bleuâtre de ferrocyanure double de fer et de potassium $(FeCy^6)^2K^2Fe^3$, bleuissant rapidement à l'air ; se produit même en présence de sels ammoniacaux et de l'a. tartrique.

$(FeCy^6)^2K^6$. — Pr. bleu (bleu de Turnbull) de $(FeCy^6)^2Fe^3$ insol. dans HCl ; décomposé par KOH.

CySAm. — Rien ; coloration rouge au contact de l'air.

Tannin. — Rien ; noircit à l'air (encre).

$AuCl^3$. — Pr. brun d'or métallique à froid.

MnO^4K. — Décoloration instantanée en solution acide.

b. **Caractères distinctifs des sels ferriques.** — Neutres ou anhydres, ils sont presque blancs ; basiques, ils sont jaunes ou rouge brun ; leurs sol. sont brun jaune à froid, jaune rougeâtre à chaud. Les sels neutres rougissent le tournesol (fortement hydrolysés). Ils sont décomposés par la chaleur (l'azotate dès 180°) ; le chlorure évaporé à sec donne HCl et Fe^2O^3, le sulfate n'est décomposé qu'au R. V.

H^2S. — Réduction avec coloration violacée fugitive dont la nature n'est pas connue (peut être hyposulfite de Fe^2O^3), puis dépôt de soufre.

Am^2S. — Pr. noir de sulfure ferreux mélangé de soufre ; Am^2S transforme les hydrates ferriques en sulfure. Le pr. a lieu même en présence d'a. tartrique ou citrique.

KOH. — Pr. brun ocreux complet ; empêché par les acides organiques fixes, le sucre, etc...

Amm. — Pr. brun rouge complet à chaud, insol. dans les sels amm., d'autant plus rouge qu'il y a plus d'AmCl.

CO^3K^2. — Pr. brun d'hydrocarbonate basique, légèrement sol. à froid dans un excès de R. ; pr. complet à l'ébullition.

CO^3Ba. — Pr. complet d'hydrate ferrique à froid.

Acétate de soude. — Coloration rouge foncé à froid et pr. complet d'acétate basique à l'ébullition.

Phosphates alcalins. — Pr. blanc plus ou moins jaunâtre en liq. neutre ou acétique de PO^4Fe, sol. dans HCl.

Oxalate de K. — Rien.

Hyposulfite de Na. — Réduction à l'état de sel ferreux avec dépôt de soufre et coloration violette fugitive.

Sulfocyanure de K. — Coloration rouge intense surtout en solution légèrement acide, par suite de la formation de sulfocyanure double de fer et de potasse ; l'acétate et le sulfate de soude font disparaître cette coloration, HCl la fait reparaître. Il faut un excès de sulfocyanure ou de sel ferrique pour avoir la coloration maxima. Ces particularités tiennent à ce que la coloration appartient au sulfocyanure double de fer et de potasse non dissocié ; toute cause diminuant la dissociation (addition d'un excès de réactif) augmente la coloration ; toute cause l'augmentant (addition d'un sel pouvant faire la double décomposition avec le sulfocyanure ferrique) diminue la coloration. On peut rassembler le sulfocyanure ferrique dans l'éther où il est soluble.

$FeCy^6K^4$. — Pr. bleu foncé de bleu de Prusse, insol. dans HCl.

$(FeCy^6)^2K^6$. — Coloration brun vert très foncé de ferricyanure ferrique.

Tannin. — Coloration noire bleuâtre immédiate (encre).

Nitroso-β-naphtol. — Pr. brun noir, complet à froid, en sol. fortement acétique.

$AuCl^3$. — Rien.

MnO^4K. — Rien.

Chalumeau. — Avec le borax, au F. O., on obtient une perle bien fondue, jaune ou rouge foncé à chaud, presque incolore à froid ; au F. R. perle vert bouteille, même avec très peu de fer (coloration s'obtenant fac^t avec une parcelle d'étain).

Mêmes phénomènes, mais moins nets, avec le sel de phosphore.

Avec CO^3Na^2 au F. R. sur le charbon, on obtient des grains métalliques attirables à l'aimant.

DOSAGE DU FER

Le dosage du fer se fait pondéralement, volumétriquement, colorimétriquement ou électrolytiquement.

Les méthodes pondérales sont les plus précises, mais les plus longues, car elles entraînent presque toujours des séparations ; les méthodes

volumétriques, très rapides, sont excl[t] employées dans les analyses industrielles ; les méthodes colorimétriques ne sont usitées que pour rechercher des traces de fer ; quant aux méthodes électrolytiques, elles sont rarement employées, étant plus longues sans être plus précises que les méthodes volumétriques.

208. Dosage pondéral du fer.

Le dosage pondéral du fer se fait presque toujours à l'état de Fe^2O^3, quelquefois sous forme de PO^4Fe, exceptionnellement à l'état de FeS.

			Fe	FeO
100 p. de	Fe^2O^3	correspondent à	69,94 p.	89,98 p.
—	PO^4Fe	—	37,01 —	47,61 —
—	FeS	—	63,52 —	81,72 —

a. **Dosage à l'état de Fe^2O^3.** — C'est le plus employé pour les analyses précises.

Le cas ordinaire est une liq. HCl. Le fer doit être nécessairement à l'état de peroxyde; si l'on n'en est pas sûr, on fait chauffer longtemps (1 h.) avec de l'a. azotique ou du chlorate de K, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur de chlore; si l'on ne veut pas ajouter d'acides nouveaux, on peroxyde par un courant de chlore (prolongé 10 minutes), ou par du brome, ou par H^2O^2 pur, et chauffant ensuite pour éliminer l'excès de R.

La liq. ainsi amenée au maximum est placée dans une grande capsule de porcelaine (de préférence au verre, à cause de l'action de l'ammoniaque sur le verre). On neutralise par l'amm., porte à l'ébullition, rajoute de l'amm. par petites portions jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès bien net (odeur franche), puis fait bouillir 1/4 d'h. au moins jusqu'à ce qu'il n'y ait presque plus d'odeur d'amm., laisse déposer, décante, lave plusieurs fois à l'eau chaude par décantation sur filtre et achève de laver le pr. sur filtre à l'eau bouillante (un lavage soigné est nécessaire pour enlever les dernières traces d'AmCl). On sèche, calcine en capsule de platine ou de porcelaine, et pèse. Il faut calciner le filtre à part pour éviter la réduction et placer un couvercle sur la capsule au début des calcinations, à cause des projections.

Pour des analyses très précises, après avoir pesé le Fe^2O^3, il est bon de vérifier s'il ne contient pas de silice, comme il sera indiqué ci-après (213 *b*).

Si l'on est parti d'une sol. excl[t] azotique, on peut, au lieu de précipiter par l'amm., évaporer simplement à sec la sol. et calciner en creuset fermé pour éviter les projections, ou bien précipiter par l'amm. et chauffer seulement à 50°. Là on n'a pas de lavage soigné à faire, l'azotate d'amm. n'ayant pas d'action sur Fe^2O^3.

Si la liq. est sulfurique, il faut redissoudre le pr. par HCl sur filtre et recommencer la précipitation, car le sulfate basique ferrique entraîné est difficile à décomposer complètement au rouge comme pour l'alumine. *Si la solution renferme des matières organiques* (acides organiques fixes, sucre, etc...) la pr. par l'amm. est incomplète ou même nulle. On peut alors précipiter complètement le fer par Am^2S en excès, après neutralisation presque exacte par l'amm. et addition au besoin d'AmCl; on agite et laisse reposer 24 h. dans un endroit chaud, s'il y a très peu de fer. La liq. surnageante doit être jaune; si elle reste verte, c'est qu'elle contient encore du fer et il faut laisser reposer plus longtemps. On lave par décantation, puis sur filtre (rapidement et sans désemparer) avec de l'eau légèrement sulfhydratée et additionnée d'AmCl au début. Si l'on veut doser à l'état de FeS on opère

comme il sera indiqué ci-après (*c*). Le plus souvent on dose à l'état de Fe^2O^3 comme il suit : on redissout tout de suite FeS sur filtre par HCl dilué (si l'on attendait, il y aurait oxydation partielle et redissolution moins facile) sans s'inquiéter du soufre mis en liberté; on fait bouillir le filtrat pour expulser H^2S, refiltre s'il y a trop de soufre libre, et peroxyde la liq. par l'un des procédés indiqués ci-dessus : après quoi on précipite Fe^2O^3 par l'amm., comme on l'a vu plus haut.

b. **Dosage à l'état de phosphate ferrique PO^4Fe.** — Ce procédé s'emploie seulement si la liq. ferrique contient déjà de l'acide phosphorique que l'ammoniaque précipiterait avec le peroxyde de fer.

On ajoute alors du phosphate de Na ou d'Am en excès à la liq. HCl, sature presque par l'amm. (jusqu'à redissolution lente du pr.) et ajoute dans la liq. de l'acétate d'amm. en excès, de façon que la liq. soit exclt acétique; il se fait un pr. de phosphate ferrique PO^4Fe : on filtre, lave, calcine et pèse.

S'il n'y a que du fer, on peut faire bouillir avec avantage, car on a ainsi un pr. mieux défini, plus complet et plus facile à laver. S'il y a des métaux alcalino-terreux, comme ils sont fact entraînés à l'état de phosphate, il faut opérer à froid en liqueur bien acétique (174), mais la composition du pr. est moins constante.

c. ***Dosage à l'état de sulfure.*** — La liq. HCl ferreuse ou ferrique est neutralisée par l'amm. puis traitée par Am^2S (ou par H^2S et l'amm.), et l'on ainsi un pr. de FeS avec plus ou moins de soufre. Le pr. lavé à l'eau sulfhydratée est séché et séparé du filtre; on brûle celui-ci à part, place dans un creuset de Rose les cendres et le pr., recouvre avec de la fleur de soufre et fait arriver un courant lent d'hydrogène, en chauffant d'abord au R. S., puis au R. V., et laissant refroidir dans le courant d'H. Le sulfure qui s'était oxydé à l'air est ramené à l'état de FeS exact et l'on pèse. Il est bon de recalciner une deuxième fois en creuset de Rose avec du soufre dans un courant d'H comme vérification. On n'a intérêt à doser ainsi le fer à l'état de FeS que si l'on a abandonné trop longtemps à l'air sur filtre un pr. de FeS qui s'est transformé en oxysulfure insol. dans HCl.

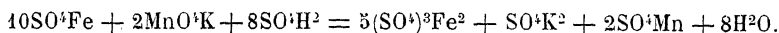
209. Dosage volumétrique du fer.

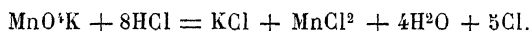
Un grand nombre de méthodes volumétriques ont été proposées, fondées soit sur la réduction du fer en liqueur au maximum, soit sur l'oxydation du fer en liqueur au minimum, au moyen de réactifs titrés. On décrira seulement les deux méthodes qui sont aujourd'hui universellement employées dans les laboratoires industriels, basées sur ces deux principes inverses, et qu'il est bon d'exécuter simultanément sur deux prises d'essai comme contrôle : on prend pour chiffre exact la moyenne des résultats.

Dans l'une des méthodes, méthode par le permanganate, on peroxyde le fer préalablement amené au minimum d'oxydation soit par le zinc, soit par le chlorure stanneux non titré ; dans l'autre, au chlorure stanneux titré, on réduit le fer préalablement oxydé. Chacune d'elles exige donc que l'on parte d'un état d'oxydation bien déterminé, et que l'on opère assez vite pour que l'oxygène de l'air n'influe pas sensiblement sur l'état d'oxydation des liqueurs en expérience.

a. **Méthode au caméléon.** — Le principe est le suivant : si on laisse couler une sol. de MnO^4K dans une sol. acide de sel ferreux, le caméléon est instantanément réduit à l'état de sel manganeux et sel de potasse, et le sel ferreux passe à l'état de sel ferrique.

En opérant avec une sol. suffisamment diluée (de préférence de sulfate), les sels ferriques et manganeux ne donnent aucune couleur appréciable, et il y a décoloration tant qu'il reste du sel ferreux. Dès que la transformation est complète, la moindre trace de permanganate ajoutée en plus colore en rose et l'on doit s'arrêter. La réaction a lieu conformément à l'équation :

$$10SO^4Fe + 2MnO^4K + 8SO^4H^2 = 5(SO^4)^3Fe^2 + SO^4K^2 + 2SO^4Mn + 8H^2O.$$

La sol. ferreuse doit être très acide, sans quoi le caméléon réagit sur le sel manganeux avec formation de bioxyde de manganèse et l'essai est manqué, à moins que par addition immédiate d'acide sulfurique, on n'arrive à dissoudre rapidement le trouble observé. On doit autant que possible opérer en sol. excl^t sulfurique ; si la sol. renferme HCl celui-ci peut agir pour son compte sur le caméléon :

$$MnO^4K + 8HCl = KCl + MnCl^2 + 4H^2O + 5Cl.$$

Cependant en opérant à froid et en liq. étendue suffisamment par rapport à HCl, les résultats sont encore exacts. On peut aussi empêcher cette réaction en ajoutant un grand excès de sulfate manganeux et d'acide phosphorique, comme on verra ci-après.

Il existe deux variantes également employées suivant le réducteur utilisé pour amener le fer à l'état ferreux :

1° Réduction par le zinc pur (***méthode Marguerite***). — La sol. sulfurique du sel ferrique très acide (1/10 du vol. total en SO^4H^2 concentré) est placée dans une fiole conique de 1/2 à 1 litre, et l'on y jette 10 gr. de zinc pur en petits copeaux (qté convenant pour 0^{gr},25 de minerai dissous dans 250 cmc.). On adapte un tube à dégagement plongeant dans l'eau pour éviter l'accès de l'air, condition *essentielle* pour arriver à une réduction totale du sel de fer au minimum, — ou bien on fait traverser la fiole par un courant continu de CO^2. On chauffe : il se produit un dégagement rapide d'hydrogène. Quand presque tout le zinc est dissous, on vérifie que la liq. ne contient plus de fer au maximum en en prélevant une goutte qu'on verse dans du sulfocyanure, lequel ne doit plus rougir ; on refroidit rapidement à l'abri de l'air, et décante dans un autre ballon puis rince le zinc : le mieux, pour éviter toute réoxydation, est de dissoudre complètement le zinc et d'ajouter dans la même fiole, après refroidissement, une pincée de CO^3NaH pour créer une atmosphère de CO^2 dans la fiole pendant l'essai. On verse alors la liq. titrée de MnO^4K jusqu'à apparition de la coloration rose qui doit persister 1 minute au moins.

Il est bon de faire l'essai en double; la seconde fois, on verse du premier coup presque tout le vol. de caméléon nécessaire, puis on l'ajoute ensuite goutte à goutte : le virage est très net.

Le titrage du caméléon se fait comme il suit en partant d'un poids connu de fer.

On fait une opération identique à la précédente en prenant 0gr,201 de fil de clavecin, qui contiennent 0gr,200 de fer pur, et en les dissolvant dans 20 cmc. d'acide sulfurique versés dans 200 cmc. d'eau préalablement bouillie. Il n'est pas nécessaire d'ajouter du zinc puisque le fer métallique joue le rôle de réducteur. Cependant il est bon d'ajouter quelques copeaux de zinc pour détruire les composés nitreux que peut contenir l'a. sulfurique.

On déduit de là le poids de fer auquel correspond 1 cmc. de la liqueur de permanganate. Avec 10 gr. de caméléon par litre, le titre est toujours voisin de 0,017, c'est-à-dire que 1 cmc. de la liqueur peroxyde 0gr,017 de fer. Il faut reprendre le titre fréquemment car la liqueur s'altère (on doit la conserver à l'abri de la lumière et la préserver contre les poussières).

Il est bon de faire des essais à blanc avec les matières employées : eau, acide, zinc. Le zinc contenant parfois du fer, on l'y dose sur un poids égal à celui qui est employé dans les titrages et on en tient compte dans les lectures du caméléon. Les impuretés du fil de clavecin peuvent entraîner une erreur de 1 p. 100 sur le titrage. Le fil de clavecin est d'ailleurs peu homogène et le mieux est d'employer le fer précipité électrolytiquement.

Pour éviter ces causes d'erreur, on peut avec avantage titrer le permanganate par rapport à de l'iodure de potassium en liqueur HCl d'après la réaction :

$$5KI + 8HCl + MnO^4K = MnCl^2 + 5I + 6KCl + 4H^2O,$$

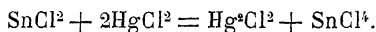
et titrer ensuite l'iode mis en liberté par l'hyposulfite de soude.

2° Réduction de la solution ferrique par $SnCl^2$ (***méthode de Reinhardt***). — Le mode opératoire suivant dû à Reinhardt (*Chem. Zeitg.*, **13**, 323 ; 1889) et modifié par Jones et Jeffery (*Chem. News*, **100**, 164 ; 1909) convient aux liq. très chlorhydriques.

La sol. (1 gr. de Fe^2O^3 dissous dans 25 cmc. d'HCl de d = 1,1) placée dans un petit ballon est portée à l'ébullition, puis retirée du feu et additionnée goutte à goutte d'une sol. de chlorure stanneux (à 50 gr. de sel cristallisé et 100 cmc. d'HCl par litre) jusqu'à décoloration complète, mais en en ajoutant un excès aussi faible que possible. On a la réaction :

$$2FeCl^3 + SnCl^2 = 2FeCl^2 + SnCl^4.$$

On refroidit sous un jet d'eau et ajoute 10 cmc. d'une solution saturée de chlorure mercurique. $SnCl^2$ en excès est détruit :

$$SnCl^2 + 2HgCl^2 = Hg^2Cl^2 + SnCl^4.$$

Il se produit un léger trouble dû à Hg^2Cl^2, mais qui ne gêne pas pour la fin de l'opération ; pendant ce temps, on verse dans un grand vase conique de 2 litres, 25 cmc. d'une sol. fraîche ainsi préparée (liq. de Reinhardt) : 200 gr. de sulfate de Mn cristallisé dissous dans 1 litre d'eau, puis addition d'un mélange refroidi de 400 gr. d'SO^4H^2, 600 gr. d'eau et 1 000 gr. d'a. phosphorique de d = 1,3, et à ces 25 cmc. on ajoute 400 à 500 cmc. d'eau froide et une goutte de caméléon de façon à la teinter légèrement. On verse alors la liqueur ferreuse dans ce mélange et l'on titre comme précédemment au permanganate ajouté goutte à goutte, en agitant continuellement, et en s'arrêtant à la première apparition d'une teinte rose permanente.

Le caméléon est titré par rapport à un poids connu de fer pur traité exactement de la même manière.

Dans ces conditions, HCl n'agit pas sur le caméléon. Le rôle de la liq. de Reinhardt paraît être le suivant : le sulfate acide de Mn, en présence de PO^4H^3, tend à former avec MnO^4K un sel manganique sur lequel HCl et les sels manganeux agissent beaucoup plus lentement que sur MnO^4K, tandis que les sels ferreux agissent immédiatement sur ce sel manganique. De plus l'a. phosphorique atténue la coloration du sel ferrique.

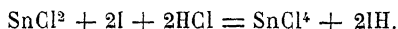
La pratique des laboratoires industriels, notamment dans le bassin sidérurgique de Nancy (Wencélius, *Bull. Soc. Ind. Est*, février 1911, p. 14) montre que c'est la methode Reinhardt qui tend à être exclt employée pour les dosages rapides du fer, sans doute parce que la réduction des sol. ferriques au minimum est plus

facile à atteindre avec le chlorure stanneux qu'avec le zinc métallique : ce qui semble le prouver c'est que, avec la méthode Reinhardt, on consomme toujours un peu plus de caméléon qu'avec la méthode Marguerite (Jones et Jeffery. *loc. cit.*). La méthode Reinhardt est susceptible de donner des résultats particulièrement précis en faisant le titrage du caméléon par rapport à un minerai de fer *type*, ayant une composition différant peu de celle du minerai à essayer (Wencélius, *loc. cit.*).

b. **Méthode par le chlorure stanneux titré.** — La méthode consiste à dissoudre le minerai par HCl, peroxyder le fer par additions successives de cristaux de MnO^4K (dont l'excès est détruit par HCl bouillant) et ramener ensuite à l'état ferreux à chaud par le chlorure stanneux titré jusqu'à solution incolore, suivant la réaction :

$$2FeCl^3 + SnCl^2 = 2FeCl^2 + SnCl^4.$$

Le terme de la réaction manque de netteté, aussi est-il préférable de le dépasser franchement et de déterminer l'excès de $SnCl^2$ ajouté. On y arrive aisément en ajoutant à la liq. refroidie 1 ou 2 cmc. d'empois d'amidon, puis une sol. titrée d'iode jusqu'à apparition de la couleur bleue ; l'iode peroxyde l'excès de $SnCl^2$ conformément à l'équation :

$$SnCl^2 + 2I + 2HCl = SnCl^4 + 2IH.$$

Il faut environ 0,5 à 1 gr. de permanganate pour peroxyder sûrement le fer de 1 gr. de minerai. On opère dans une fiole conique de 1 litre avec 20 cmc. d'HCl concentré par gramme de minerai, fait bouillir en plaçant un entonnoir dans le goulot pour éviter les pertes par entraînement, ajoute les cristaux de permanganate quand la solution du minerai est complète, puis, après toute disparition d'odeur de chlore, on vérifie que la peroxydation du fer est complète en portant une goutte de la liq. à côté d'une goutte de ferricyanure dilué : il ne doit pas se produire de teinte bleue au contact. On étend alors avec un peu d'eau bouillante et ajoute $SnCl^2$ jusqu'à décoloration, en maintenant l'ébullition ; puis *après refroidissement*, on titre l'excès de $SnCl^2$ à l'iode.

Le chlorure stanneux titré se prépare comme il suit : on prend 35 gr. de $SnCl^2$ cristallisé que l'on dissout dans une petite qté d'eau en ajoutant 25 cmc. d'HCl dilué et on étend à 1 litre. On opère exactement comme ci-dessus sur une liq. de fer préparée en dissolvant $10^{gr},05$ de fil de clavecin bien décapé correspondant à 10 gr. de fer pur, dissous dans 100 cmc. d'HCl au demi, puis oxydés par 10 gr. de permanganate en cristaux (vérifier la peroxydation au ferricyanure) et complétant à 1 litre : 1 cmc. contient 10 mgr. de fer.

Ou titre le chlorure d'étain avec 100 cmc. de cette liq. type : avec les proportions de $SnCl^2$ indiquées, il faut environ 85 cmc. de liqueur stanneuse pour les réduire. La dissol. de $SnCl^2$ s'altère rapidement à l'air et son titre baisse vite. Le mieux est de la conserver dans un flacon obturé par un bouchon muni d'un tube en rapport avec un appareil à acide carbonique.

Il est inutile de titrer l'iode avec l'artifice suivant :

On note le nombre *n* de cmc. de liq. d'iode nécessaire pour obtenir la coloration bleue ; on ajoute à la liq. un nombre *n* de cmc. d'iode et on reverse du chlorure stanneux titré jusqu'à disparition de la couleur bleue ; soit *v* ce volume : il n'y a évidemment qu'à le retrancher du vol. initial V de $SnCl^2$ pour avoir le nombre de cmc. $V - v$ correspondant au fer contenu dans la liqueur.

210. Dosage colorimétrique.

Ce procédé s'emploie seulement pour doser des traces de fer (moins de 1mgr.) notamment dans les pr. pouvant entraîner du fer.

La méthode la plus répandue consiste à ajouter à la sol. contenant le fer au maximum une qté déterminée de sulfocyanure d'amm. à 5 p. 100 et de procéder par comparaison avec une liq. titrée de fer traitée de même.

Comme liq. type de fer, on prend 0gr,1005 de fil de clavecin que l'on dissout dans 15 cmc. d'HCl concentré, ajoute 2 à 3 gouttes d'a. azotique pour peroxyder le fer, puis étend à 1 litre : chaque cmc. contient 1/10 de mgr. de fer.

La matière contenant le fer à doser est mise de même en sol. HCl faiblement acide ; on en prend un vol. déterminé et ajoute 1 cmc. de la sol. de sulfocyanure d'amm. On prépare des sol. types qu'on traite d'une manière *absolument identique*, et l'on compare au colorimètre ou avec des tubes d'Eggertz.

Si l'on n'est pas absolument certain que la liq. à essayer et les sol. types contiennent rigoureusement, pour le même volume, les mêmes qtés de réactifs, on n'a que des résultats incertains à cause des modifications que subit la coloration du sulfocyanure ferrique suivant les proportions de réactif. Dans ce cas, on a des résultats plutôt plus précis avec la coloration verte que donne aux sels ferriques en sol. HCl le ferricyanure de potassium. On opère de même par comparaison avec des sol. types ferriques. On ajoute 1 cmc. d'HCl, puis 1 cmc. de ferricyanure, attend quelques min., et procède à l'égalisation des teintes en ajoutant de l'eau à la sol. la plus foncée.

211. Dosage électrolytique.

La méthode la plus usitée (Classen) consiste à électrolyser le sel ferreux ou ferrique à l'état d'oxalate double de K (ou d'Am). Elle est beaucoup plus lente et plus laborieuse que les méthodes volumétriques, sans être plus exacte, donc rarement avantageuse.

On opère comme il suit : on doit partir d'une solution ferreuse ou ferrique (peu importe) exclt sulfurique (chasser au besoin les acides HCl ou azotique par l'a. sulfurique en chauffant au bain de sable.) On sature l'a. sulfurique en excès par l'amm. jusqu'à faible trouble que l'on redissout par l'a. oxalique. Il faut avoir une liq. acide parce qu'il tend à se former un peu de carbonate d'amm. au pôle positif qui précipiterait le fer. On ajoute 0,5 à 1 gr. d'oxalate de K, chauffe et ajoute ensuite 5 à 6 gr. d'oxalate d'amm. cristallisé jusqu'à liq. bien claire que l'on verse dans le vase électrolytique.

On chauffe le vase à 60° environ et électrolyse avec 2 à 3 éléments Bunsen. D'après Classen, il faut par 100 cm^2 de surface : à froid 1 à 1,5 amp. sous 3,6 à 4,3 volts, et à chaud 0,5 à 1 amp. sous 2 à 3,5 volts. Il est bon d'avoir un courant plus fort à la fin (commencer avec deux éléments, finir avec trois). Pour 0gr,2 à 0gr,5 de fer qté qu'il ne faut pas dépasser pour que le dépôt soit bien adhérent, le dépôt s'effectue en 1 à 2 h. On vérifie que le dépôt est complet en prélevant une goutte de liq. que l'on met dans du ferricyanure. On décante alors l'eau-mère, lave la cathode à l'eau puis à l'alcool concentré, sèche vers 70° et pèse. L'augmentation de poids est due au fer. Il faut en déduire 0,07 p. 100 de carbone provenant de l'acide oxalique. Le lavage peut être fait à circuit ouvert, l'acide oxalique étant sans action sur le fer.

S'il y a du nickel et du cobalt, ils se déposent avec le fer.
S'il y a du manganèse, il colore d'abord le liq. en rose, puis donne des flocons restant en suspension et s'en allant au lavage.
On peut aussi faire l'électrolyse des sels de fer en bain de sulfate ferrique avec addition de citrate et sulfite d'amm., bain qui maintient mieux que le précédent le manganèse en solution (Hollard p. 79).

212. Détermination de l'état d'oxydation du fer.

Cette détermination, quelquefois utile, se fait par des dosages volumétriques.

Si le minerai est attaquable par HCl, on fait l'attaque, dans un ballon traversé par un courant de CO^2, par HCl à chaud. Quand l'attaque est complète, on étend d'eau bouillie à 3/4 de litre, ajoute SO^4Mn acide comme dans la méthode de Reinhardt, et titre le fer au permanganate ; on a ainsi le fer à l'état de protoxyde, puis on dose le fer total par la méthode habituelle de Reinhardt (209 *a* 2°), et obtient par différence le fer à l'état de sesquioxyde.
S'il y a des matières organiques, il est impossible d'évaluer le protoxyde par ce procédé.
Si le minerai est très diff^t attaqué par HCl, on peut le fondre avec du bisulfate de potasse (ou le traiter par un mélange d'acides HF et HCl, puis sulfurique à la fin) dans un creuset de platine avec couvercle percé pour faire arriver un courant de CO^2.
Le plus précis est l'attaque en tube de verre scellé à 200-210° par les acides HCl ou SO^4H^2 concentrés (129 *c* 4°).

213. Séparations du fer.

a. **Fe, P^2O^5, As^2O^5.** — La séparation se fait fac^t par Am^2S (ou H^2S et NH^3) : FeS précipite, P^2O^5 reste en sol., As^2O^5 passe à l'état de sulfo sel dissous.

b. **Fe, SiO^2.** — La séparation se fait ordinairement par HCl après avoir insolubilisé SiO^2 comme d'habitude.

S'il y a des alcalis ou des alcalino-terreux, un peu de silice se redissout presque toujours avec Fe^2O^3 et reprécipite avec celui-ci par NH^3. Après calcination et pesée de Fe^2O^3 contenant ainsi des traces de SiO^2, on recherche la silice dans le Fe^2O^3 obtenu soit en le fondant avec SO^4KH, reprenant par SO^4H^2 en excès et chauffant jusqu'à fumées blanches, puis étendant d'eau et séparant par filtration les flocons de SiO^2 produits qu'on lave avec HCl dilué, soit en réduisant le mélange de Fe^2O^3 et SiO^2 par un courant d'H, et reprenant par HCl étendu qui dissout le fer réduit et laisse SiO^2 insol.

c. **Fe, TiO^2.** — On les dissout par l'a. sulfurique, au besoin après fusion au bisulfate, neutralise presque par l'amm., ajoute de l'hypo. et fait bouillir après décoloration de la liq. : TiO^2 précipite seul, on filtre et dans la liq. on précipite Fe par Am^2S.

d. **Fer et métaux alcalins.** — La séparation se fait par NH^3 à l'ébullition, ou Am^2S.

e. **Fer et métaux alcalino-terreux**. — La séparation se fait presque toujours par l'ammoniaque en liq. ferrique : Fe^2O^3 précipite seul.

Le pr. de Fe^2O^3 entraîne par lui-même des alcalino-terreux, de plus l'amm. des laboratoires est toujours un peu carbonatée et il y a entraînement de CO^3Ba et CO^3Ca. Cependant en précipitant par l'amm. à l'ébullition, on diminue l'entraînement et en répétant une seconde fois la pr. on a Fe^2O^3 suffisamment pur. Il faut avoir soin de ne pas laisser la liq. en contact trop longtemps avec le pr. parce NH^3 restant dans la liqueur absorbe CO^2 de l'air, et précipite peu à peu la chaux sous forme de cristaux transparents de CO^3Ca adhérant aux parois des ballons et pouvant s'en détacher quand on filtre.

La méthode des acétates réussit mieux que le procédé par l'ammoniaque, l'a. acétique libre maintenant les terres alcalines en sol.

La pr. de Fe par Am^2S peut également servir mais seulement dans le cas où il y a peu de fer, le pr. étant très volumineux (faire passer un courant de H^2S en liq. acide, puis verser de l'amm. goutte à goutte pour éviter l'action des carbonates qu'elle peut renfermer).

La méthode la plus précise est celle des azotates de Sainte-Claire-Deville exposée précédemment (185 *c* 2°).

f. **Fer et alumine**. — On a proposé de nombreuses méthodes par V. S. et par V. H. Les méthodes de V. S. (p. e. par courant d'HCl au rouge) ne sont guère plus employées, et on se sert actuellement des méthodes suivantes de V. H. :

1° ***Méthode de Chancel à l'hyposulfite de soude***. — Dans la sol. HCl ou SO^4H^2, on verse NH^3 presque à neutralisation, puis ajoute de l'hypo. en léger excès qui réduit Fe^2O^3 (couleur violette passagère) ; quand la liq. est devenue incolore, on porte à l'ébullition *jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur de SO^2* : Al^2O^3 précipite avec du soufre, et se lave et filtre très bien ; calcinée, elle est très blanche. Dans la liq. on précipite Fe par Am^2S en excès.

On a ainsi un dosage assez exact et rapide d'Al^2O^3 ; le seul inconvénient est qu'il y a une légère solubilité d'Al^2O^3 dans l'hyposulfite et que l'on a un dosage un peu faible : aussi ne doit-on employer la pr. par l'hypo que pour le dosage de petites qtés d'alumine mélangée au fer. Le dosage est plus précis en ajoutant au début du phosphate d'amm. ou de Na qui précipite Al à l'état de PO^4Al quand on ajoute l'hypo. en excès et fait bouillir, en opérant comme pour l'analyse des minerais de fer (215 *a*).

On peut remplacer avec avantage l'hyposulfite de Na par le sulfite d'Am qui agit de la même manière et donne une pr. d'alumine plutôt plus complète que l'hypo.

2° ***Par l'acide tartrique et Am^2S*** (H. Rose). — Si à la sol. HCl on ajoute de l'a. tartrique (10 fois le poids d'Al^2O^3), puis NH^3 jusqu'à alcalinité, enfin Am^2S, Fe précipite seul. On a ainsi un bon dosage du fer, mais il est nécessaire de détruire dans la liq. la matière organique pour pouvoir précipiter l'alumine par l'amm.. On peut aussi détruire Am^2S par HCl et l'ébull., ajouter PO^4Na^2H, rendre excl^t acétique, et faire bouillir 1/2 h. : PO^4Al précipite ainsi malgré l'a. tartrique (A. Carnot).

3° ***Par la potasse*** (H. Rose). — Le mélange des hydrates précipités est traité par une sol. de potasse : Al^2O^3 se dissout et il reste Fe^2O^3 imprégné de KOH dont il est impossible de se débarrasser complètement. Il est bon de reprendre le Fe^2O^3 par HCl et de recommencer l'opération pour rendre la séparation plus précise. Dans la liq. on précipite Al^2O^3 par AmCl. On redissout FeO^3 par HCl et on le dose ensuite volumétriquement.

4° La méthode la plus employée dans les laboratoires industriels est la suivante : la liq. HCl contenant Fe et Al est divisée en deux parties égales et l'on précipite les deux liq. par l'amm. à l'ébullition. L'un des pr. est calciné et représente le poids total des deux oxydes ; l'autre est redissous sur filtre par un acide et l'on fait le dosage volumétrique du fer, d'où l'on a Al^2O^3 par différence. L'inconvénient de cette méthode très expéditive est que toutes les erreurs de dosage se reportent sur l'alumine. On peut rendre le procédé très précis lorsqu'il y a peu d'Al^2O^3, en dosant celle-ci pondéralement par la méthode de Chancel sur l'une des deux moitiés de liq.

5° ***Par le nitroso-β-naphtol*** (Méthode de Ilinski et Knorre). — En liq. très acétique, *à froid,* le nitroso-β-naphtol $(C^{10}H^6ONO)H$ donne avec les sels ferriques un pr. noir brunâtre complet très volumineux tout à fait insol. $(C^{10}H^6ONO)^6Fe^2$, tandis que Al n'est pas précipité non plus que les oxydes de Cr, Mn, Ni ou Zn. On opère comme il suit pour la séparation du fer et de l'alumine :

La totalité de Fe^2O^3 et Al^2O^3 précipités par NH^3 est redissoute par HCl à chaud et on partage la liq. en deux parties égales. Dans l'une on précipite Fe + Al par l'amm. et on pèse ; dans l'autre, on dose Fe par le nitro-β-naphtol (chimiquement pur et entièrement sol. dans l'a. acétique). On prend un poids de ce corps dix fois plus fort que le poids de fer présumé et on le dissout dans l'a. acétique. La sol. HCl de Fe et Al, concentrée au besoin, est neutralisée par l'amm. jusqu'à pr., puis on redissout exactement par quelques gouttes d'HCl. On ajoute alors un vol. égal d'a. acétique à 50 p. 100, puis la sol. acétique de nitroso-β-naphtol. On laisse reposer 6 à 8 h. et l'on filtre le sel de fer très bien rassemblé en un pr. volumineux qu'on lave fac^t, d'abord avec de l'a. acétique dilué, puis avec de l'eau froide. On sèche à l'étuve et on incinère avec précaution dans un creuset de porcelaine avec addition d'a. oxalique pour éviter une décomposition brusque (ou bien en chauffant le filtre humide dans le creuset muni de son couvercle) : on calcine et pèse Fe^2O^3. On pourrait d'ailleurs poursuivre le dosage d'Al^2O^3 dans le filtrat en chassant par évaporation la majeure partie de l'a. acétique, ajoutant un peu d'HCl, puis précipitant par l'amm.

Ce procédé ne peut être employé en presence d'a. phosphorique.

Choix de la méthode à employer. — En résumé, pour les analyses précises habituelles, la méthode de Chancel convient à la plupart des cas (avec l'addition initiale de phosphate alcalin pour les dosages très précis) : si l'on veut doser de très petites qtés de fer en présence de beaucoup d'Al^2O^3, la méthode au nitroso-β-naphtol est la plus recommandable. Dans le cas où l'on aurait très peu d'alumine et énormément de fer, on devrait suivre les méthodes spéciales qui seront indiquées à propos de l'analyse des ferro-aluminium (234).

g. **Fer, alumine et terres alcalines.** — En général, on opère par la méthode des acétates qui, combinée avec la redissolution des acétates basiques par HCl et reprécipitation par NH^3, donne des résultats satisfaisants.

Il est plus long mais plus précis de précipiter par NH^3, filtrer, dissoudre sur filtre par NO^3H dilué et bouillant et d'appliquer la méthode des azotates de Sainte-Claire-Deville (185 *c* 2°). Si l'on n'a pas d'alcalis à doser, il vaut mieux précipiter Al^2O^3 seul par l'hyposulfite, puis dans le filtrat, précipiter Fe par Am^2S. Dans le nouveau filtrat, on verse HCl pour décomposer les sels sulfurés, filtre pour séparer le soufre et on retombe sur une liq. HCl d'alcalino-terreux.

S'il y a P^2O^5, on rentre dans le cas déjà vu des phosphates naturels.

h. **Fer et métaux précipitables par H^2S en liqueur acide.** — La séparation s'effectue par H^2S en liq. franchement HCl, ou par Am^2S s'il y a des métaux formant des sulfosels (ne pas oublier que la sol. de Mo à l'état de sulfosel entraîne du fer en sol. et que le Va est entraîné en grande partie par FeS précipité : il faut donc employer des méthodes spéciales pour ces séparations).

ANALYSE DES MINERAIS DE FER

Classification des minerais au point de vue analytique. — La nature des minerais de fer est très variable. On peut les distinguer en fers magnétiques, peroxydes, carbonates et silicates. Presque tous les minerais suffisamment porphyrisés sont attaqués d'une façon complète par HCl bouillant et concentré. Les magnétites et les silicates résistent quelquefois trop longtemps pour que cette attaque soit pratique. On arrive à attaquer complètement par HCl, les premiers, après chauffage au rouge dans un courant d'H, tous, après fusion avec carbonates alcalins.

Quelquefois en ajoutant KI à HCl on rend complète une attaque qui ne l'était pas (HI dégagé agit par son H comme réducteur de l'oxyde).

L'essai qualitatif du minerai est souvent facilité par une *lévigation* du minerai dans une capsule de porcelaine ou un grand verre de montre ; on peut ainsi distinguer à l'œil nu dans les parties lourdes : de la galène, de la blende, de la pyrite, etc... alors que l'analyse qualitative par voie chimique de Pb, Zn, S, etc... serait assez laborieuse.

Un essai à l'aimant indique tout de suite la présence de la magnétite.

Les minerais de fer même assez compacts comme le minerai de Bilbao, sont souvent très hygrométriques et subissent spontanément des variations de poids atteignant près de 2 p. 100 suivant l'état hygrométrique de l'air. Aussi l'analyse doit-elle toujours porter sur le minerai préalablement pulvérisé, tamisé et desséché à 100°, puis conservé dans un flacon bien bouché.

Quelques minerais contiennent des qtés de matières organiques assez considérables pour que celles-ci gênent certaines précipitations, et l'on a avantage dans ce cas à opérer seulement sur des prises d'essai préalablement grillées à basse température.

Au point de vue analytique, on peut en dehors de l'attaquabilité par HCl, distinguer les minerais en *purs*, *impurs* et *à éléments exceptionnels*.

Les minerais purs contiennent :

Matières volatiles :	*Matières fixes :*	
Eau	SiO^2	CaO
CO^2	Al^2O^3	MgO
Matières organiques (très peu).	Oxyde de fer	S } très peu
	— Mn	P^2O^5 } très peu

Les minerais impurs peuvent contenir les mêmes corps avec une proportion plus considérable de matières organiques, de soufre et de phosphore et en outre les corps suivants : As, Ba, Zn, Co, Ni, Cu, Pb. Enfin les minerais purs ou impurs peuvent contenir les éléments exceptionnels suivants : Sb, Va, Ti, Cr, alcalis.

L'analyse des minerais peut se faire au point de vue industriel (dosage des éléments principaux) ou être complète.

214. Essais industriels des minerais de fer.

Les essais industriels des minerais de fer consistaient autrefois dans un essai par voie sèche destiné à renseigner sur le rendement en fonte du minerai au haut fourneau : cet essai n'est plus fait nulle part en France, depuis que les usines de quelque importance sont munies de laboratoires où l'on peut, grâce aux méthodes volumétriques, obtenir rapidement les teneurs suffisamment exactes des éléments principaux. Actuellement, les essais industriels des minerais de fer comprennent la détermination de : *humidité, perte au feu, fer,* SiO^2, CaO, MgO, Al^2O^3, *Mn*, *S* et *P*. Ces essais sont exécutés couramment par des manipulateurs n'ayant qu'une instruction primaire et qui, avec les procédés volumétriques et quelques méthodes pondérales simples, peuvent rapidement trouver ces éléments représentant environ 98 p. 100 au moins des minerais courants. Les analyses complètes ayant un caractère scientifique sont faites par les chimistes proprement dits.

Comme exemple de méthode à suivre pour les essais industriels, on donnera celle usitée dans les forges de l'Est (d'après Wencelius, *loc. cit.*).

Humidité. — Se détermine sur un poids un peu fort en capsule de porcelaine par dessiccation dans une étuve à 110°, jusqu'à deux pesées consécutives concordantes.

Perte au feu. — On emploie 2gr,5 de matière desséchée que l'on calcine au moufle au R. S. en creuset de porcelaine à moitié couvert ; on mène ensemble deux essais identiques en chauffant jusqu'à deux pesées consécutives concordantes ; même observation que pour la perte au feu des minerais de manganèse (205).

Dosage du fer. — On se sert du produit de la calcination des 2gr,5 qui est généralement attaquable par HCl. On verse ce résidu dans un flacon jaugé de 500 cmc., attaque par 25 cmc. de HCl concentré et chauffe jusqu'à ce que le résidu soit blanc et que toute attaque soit terminée ; on laisse refroidir, ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge, agite fortement pour rendre homogène et laisse reposer pour que le résidu siliceux se dépose. On prélève 100 cmc. (1/2 gr. du minerai) avec une pipette jaugée, dans une fiole de 1 litre ; on ajoute 10 cmc. de HCl puis 150 cmc. d'eau, porte à l'ébullition et dose ensuite le fer par la méthode Reinhardt (209 *a* 2°). Le dosage du fer est fait en double sur un deuxième essai.

Dosage de SiO^2, ***Mn, P,*** Al^2O^3, ***CaO, MgO.*** — On pèse 5 gr. du minerai desséché ; on attaque dans un verre cylindrique de 1/2 litre par 30 cmc. de HCl concentré et un peu de ClO^3K, en recouvrant d'un verre de montre, jusqu'à ce que le résidu soit blanchâtre. On verse le tout dans une capsule de porcelaine en lavant bien le verre d'attaque ; on évapore à sec au B. M., reprend par 15 cmc. de HCl concentré et 40 cmc. d'eau bouillante, filtre dans un ballon jaugé de 1/2 litre, et lave à l'eau bouillante contenant d'abord HCl, puis pure.

SiO^2. — Le résidu qui peut être gris, mais non rougeâtre ou jaune, est séché, calciné et pesé (la gangue silice + argile) doit être bien blanche. On laisse refroidir le filtrat et on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge de 1/2 litre.

Mn. — On prélève 200 cmc. (2 gr. de minerai) dans une fiole conique de 1 litre, et on dose Mn par le procédé Volhard (203 *a*).

Phosphore. — On prend 100 cmc. (1 gr.), fait bouillir dans un verre cylindrique de 1/2 litre, ajoute NH^3 en excès qui précipite Al^2O^3, Fe^2O^3 avec P^2O^5. On acidifie par NO^3H concentré en agitant jusqu'à redissolution complète du pr. ; on retire alors du feu après quelques min. d'ébullition, ajoute 20 cmc. de NO^3Am (sol. de 1 de nitrate pour 1 d'eau) de façon à rendre la liq. le moins HCl possible, puis on ajoute 40 cmc. de R. molybdique (150 gr. de molybdate dans 1 litre d'eau avec 1 litre de NO^3H de d = 1,20). On laisse reposer le pr. jaune de phosphomolybdate jusqu'à refroidissement complet, puis on filtre ; on lave le verre et le filtre au moins 10 fois avec de l'eau nitratée (à 5 gr. de NO^3K par litre). On vérifie au papier de tournesol que l'eau de lavage est bien neutre, et on lave encore à l'eau froide, puis détermine P^2O^5 dans le phosphomolybdate par la méthode volumétrique de Pittsburgh qui sera indiquée pour le dosage de P dans les fontes, fers et aciers (223 *b*).

Nota. — La précipitation du phosphore est forcément incomplète avec cette méthode rapide qui ne se prête qu'à l'analyse des minerais très phosphoreux.

Al^2O^3. — On prend 100 cmc. (1 gr.) qu'on verse dans un verre cylindrique de 1/2 litre. On fait bouillir avec quelques gouttes de NO^3H et un peu de AmCl ; on laisse refroidir, ajoute deux gouttes de Br et agite. On laisse reposer 1 h. en agitant de temps en temps (Br doit être entièrement dissous). On verse alors NH^3 en fort excès, fait bouillir un peu, puis filtre le pr. dans un ballon jaugé de 1/4 de litre ; on lave le pr. à l'eau bouillante, sèche, calcine et pèse ; son poids représente : $Fe^2O^3 + P^2O^5 + Al^2O^3 + Mn^3O^4$. On déduit les poids déjà trouvés de Fe^2O^3, P^2O^5 et Mn^3O^4 et on en conclut Al^2O^3 par différence.

CaO. — Le filtrat sert à doser CaO et MgO. On en prend 125 cmc. (1/2 gr.) que l'on met dans un vase cylindrique de 1/2 litre : on fait bouillir, ajoute une pincée de AmCl, puis précipite avec 20 cmc. d'oxalate d'amm. à 40 gr. par litre, laisse bouillir quelques secondes et retire du feu ; on laisse reposer 2 heures, filtre et lave à l'eau bouillante ; on garde le filtrat. On jette le filtre et son contenu dans une fiole conique de 1 litre, ajoute 30 cmc. d'eau et 20 cmc. de SO^4H^2 concentré (déchirer le filtre avec un agitateur), puis ajoute 1/2 litre d'eau chaude pour avoir la temp. de 70° et titre l'a. oxalique de l'oxalate de chaux au permanganate (169) d'où l'on conclut la chaux.

MgO. — Dans le filtrat, on dose MgO en ajoutant quelques gouttes d'NH^3 puis 25 cmc. de phosphate de Na (à 10 p. 100) à froid. On agite, laisse reposer au moins 6 h., filtre, lave à l'eau amm. au 1/10, sèche et calcine pour obtenir $P^2O^7Mg^2$.

Soufre. — Se dose dans un essai spécial par V. S. sur 3 gr. de minerai desséché que l'on fond avec 5 gr. de $CO^3(NaK)$ et 1/2 gr. de nitre au creuset de Pt couvert et chauffé lentement, puis maintenu au rouge pendant 20 min. ; on laisse refroidir, dissout avec de l'eau bouillante dans une capsule de porcelaine recouverte d'un verre, puis verse le tout dans un ballon jaugé de 250 cmc., sans filtrer, et laisse refroidir ; on parfait le volume, verse sur filtre sec, prend 200 cmc. ($2^{gr},40$ de l'essai) dans un ballon de 1/2 litre, acidifie avec HCl, chauffe et précipite SO^4H^2 par 15 cmc. de $BaCl^2$ à 10 p. 100 à chaud ; on filtre, calcine et pèse SO^4Ba.

Comme contrôle de l'analyse, on transforme par le calcul Mn en Mn^3O^4, Fe en Fe^2O^3, P en P^2O^5 et on additionne les 8 données suivantes (en laissant de côté le soufre, généralement très faible) :

Perte au feu.	CaO
SiO^2.	MgO
Fe^2O^3.	P^2O^5
Mn^3O^4.	Al^2O^3

dont la somme doit faire 98 à 100.

Si au lieu de perte au feu, il y a gain, on retranche le gain au feu de la somme des 7 autres données et le résultat doit être compris aussi entre 98 et 100.

215. Analyse complète des minerais de fer.

On étudiera successivement l'analyse des *minerais purs*, peu siliceux, ne laissant pas de fer dans le résidu de l'attaque par HCl, puis celle des *minerais purs siliceux* exigeant une désagrégation préalable par fusion au CO^3NaK, ensuite l'analyse des *minerais impurs*, enfin le dosage des minerais à éléments exceptionnels.

a. **Minerais purs.** — Les éléments à doser sont ceux qui font l'objet des essais industriels; le tableau ci-contre donne un exemple de ces minerais purs (B. E.) :

Minerai de Krivoï-Rog.

Humidité à 100/110°	0,10
Perte au feu	0,65
Silice (SiO^2)	0,66
Alumine (Al^2O^3)	0,10
Oxyde de fer (Fe^2O^3)	97,50
Manganèse	tr.
Chaux (CaO)	0,05
Magnésie (MgO)	0,04
Soufre (S)	0,06
A. phosphorique (P^2O^5)	0,09
A. titanique (TiO^2)	0,04
Arsenic	tr.
Total	99,29

Humidité et perte au feu. — L'humidité et la perte au feu se déterminent comme dans l'essai industriel précédent, mais en opérant en capsule de platine, couverte au début de la calcination. Avec les sidéroses, on n'obtient le poids constant qu'au bout d'un temps assez long. Un poids de 1 gr. suffit pour la perte au feu, si l'on a une balance sensible: il est bon de faire l'essai en double. Il y a perte provenant : de l'eau combinée, CO^2, oxygène de MnO^2, S des pyrites, matières organiques ; il y a gain par peroxydation des protoxydes de la sidérose et de la dialogite, et de la transformation de Fe^3O^4 en Fe^2O^3.

En général la perte brute par calcination suffit comme renseignement; pour des analyses scientifiques, on dosera spécialement :

CO^2 par $BaCl^2$ amm., ou par l'app. Bobière s'il n'y a que du carbonate de Ca ; l'*eau combinée* par chauffage de 1 gr. en tube de verre vert et recueillant l'eau dans des tubes tarés à ponce sulfurique ; les *matières organiques* par une analyse organique qui donne CO^2 total (des carbonates et de la matière organique) et retranchant le CO^2 des carbonates. On admet que les matières organiques représentent en poids les 3/2 du C organique trouvé, l'excédent étant constitué par de l'eau organique.

Résidu insoluble (silice, argile). — Le résidu insol. est dosé sur un fort poids, 10 gr. p. e., de minerai porphyrisé qui servira aussi à la série des autres dosages. On les délaye avec un peu d'eau et attaque par 100 cmc. d'E. R.

(4/5 HCl, 1/5 NO^3H). On couvre avec un entonnoir renversé et chauffe sur bain de sable en agitant fréquemment, évapore doucement à sec, retire l'entonnoir et chauffe alors plus fortement (à 120°) pendant 1 h. environ, puis laisse refroidir. On reprend par 20 cmc. d'HCl, désagrège avec une baguette de verre, étend d'eau bouillante et verse sur un filtre placé au-dessus d'un ballon jaugé de 1 litre. On lave à l'eau chaude HCl de façon à avoir en tout 500 cmc. de liq. environ ; le résidu qui représente la silice et l'argile non décomposée est séché, calciné et pesé : il doit être bien blanc. S'il est coloré (par Fe^2O^3, Mn^3O^4, etc.), on le fond avec 3 p. de CO^3NaK, etc. de façon à avoir d'une part SiO^2 pure et d'autre part un filtrat qu'on reçoit dans le ballon jaugé. Celui-ci ayant été amené à la temp. ordinaire, on complète à 1 litre avec de l'eau pure, et agite pour rendre homogène ; on a ainsi un liq. dont 100 cmc. représentent 1 gr. du minerai.

Fe^2O^3, Al^2O^3, Mn^3O^4. — On prend 100 cmc. (1 gr.) dont on sépare le Mn par la méthode des acétates (204 *b*) ; le pr. d'acétate basique de Fe^2O^3 et Al^2O^3 est redissous par HCl, et l'alumine y est précipitée par la méthode de Chancel à l'hyposulfite (213 *f* 1°) : le pr. d'Al^2O^3 est calciné et pesé ; il contient, s'il y en a, le peu d'a. phosphorique que renferme le minerai et qui sera dosé dans une opération spéciale. Ayant ainsi directement Mn^3O^4 et Al^2O^3, on précipite ensemble dans une autre prise d'essai de 100 cmc. (1 gr.) Fe^2O^3, Al^2O^3, et Mn par l'amm. (avec addition de Br si l'essai qualit. a révélé la présence de qtés appréciables de Mn) ; on sèche calcine et pèse le pr. dont le poids, diminué de celui trouvé pour Al^2O^3 et Mn^3O^4, représente le fer sous forme de Fe^2O^3. Si le minerai est riche en chaux, il faut redissoudre le pr. de Fe^2O^3, Al^2O^3 et Mn par HCl, et reprécipiter par l'amm. et Br pour avoir un pr. exempt de chaux.

On peut aussi, s'il y a plus de 1 p. 100 de Mn, le doser par la méthode de Volhard (203 *a*) sur une prise d'essai spéciale de 100 cmc. ; on peut également doser le fer vol[t] par la méthode de Reinhardt (209 *a* 2°) sur 100 cmc. de la liq. HCl (1 gr. de minerai).

S'il y avait plus de 5 p. 100 d'Al^2O^3, il conviendrait de faire sa pr. par l'hypo. avec addition de phosphate alcalin (213 *f* 1°).

CaO, MgO. — On les dose sur le filtrat précédent obtenu après double pr. de Fe^2O^3, Al^2O^3 et Mn par l'amm. et Br. Ce filtrat amm. est acidulé par l'a. acétique ; la chaux est précipitée à froid par l'oxalate d'amm. et MgO par le phosphate d'amm. dans le filtrat rendu amm. (179 *c* 2°).

Soufre. — Se dose sur 200 cmc. (2 gr.) étendus à 500 cmc., chauffés à l'ébull. et additionnés de $BaCl^2$, avec la purification habituelle du pr. de SO^4Ba qui entraîne forcément du fer.

Phosphore. — Se dose sur 200 cmc. (2 gr.), qu'on précipite à chaud par l'amm. : P est entièrement dans le pr. ferrique. On lave le pr. sur filtre, le redissout par l'a. azotique étendu bouillant et précipite P par le R. molybdique, comme pour le dosage du P dans les fontes (223 *a*).

Nota. — Si le minerai est carbonaté, on peut avoir intérêt à déterminer les différents états d'oxydation du fer, ce que l'on fait par l'un des procédés indiqués ci-dessus (212).

b. **Minerais purs siliceux.** — Avec un minerai du type ci-dessous (minerai de Normandie), l'attaque par HCl, outre qu'elle est extrêmement longue, est généralement incomplète et laisse toujours un peu de fer dans le résidu, qui devrait être nécessairement repris par CO^3NaK. Dans ce cas et, d'une façon générale, toutes les fois que le résidu insol. dépasse 10 à 15 p. 100, il est préférable (G. C.) de traiter le minerai comme un véritable silicate, et de faire l'attaque du minerai par fusion au rouge en creuset de platine par 3 p. de CO^3KNa (sur 2 gr. p. e.), puis de reprendre par HCl et l'eau bouillante, insolubiliser SiO^2, etc. On arrive ainsi rapidement à avoir d'une part la silice pure du minerai, d'autre part un filtrat HCl contenant tous les autres éléments du minerai, avec en plus les sels alcalins du CO^3KNa employés dans l'attaque. Fe, Al et Mn se dosent comme dans l'opération

ci-dessus, avec double précipitation pour éliminer les sels alcalins entraînés dans la 1re pr. et représentant environ 2 p. 100 du poids du pr.

Minerai de Normandie (B. E.)

Humidité à 100/110°	0,25
Perte au feu	17,75
Silice (SiO^2)	24,10
Alumine (Al^2O^3)	6,80
Protoxyde de fer (FeO)	24,93
Peroxyde de fer (Fe^2O^3)	20,05
A. sulfurique (SO^3)	0,50
A. phosphorique (P^2O^5)	1,53
Manganèse (Mn^3O^4)	0,40
Chaux (CaO)	2,20
Magnésie (MgO)	1,49
Total	100,00

Les autres dosages se font comme ci-dessus : si l'on dose S et P, on doit ajouter NO^3H à HCl dans la reprise du produit de la fusion du minerai avec CO^3NaK pour peroxyder S et P ; on doit opérer aussi de même si le minerai contient FeO, pour que la liq. HCl où l'on dosera le fer ne contienne que Fe^2O^3.

c. **Minerais impurs.** — En sus des corps précédents, on peut avoir à y doser : Ba, Zn, Co, Ni, Cu, Pb et As.

L'humidité, la perte au feu et le résidu insol. se déterminent comme pour les minerais purs. Là le résidu insol. peut contenir SO^4Ba et SO^4Pb ; il faut alors necessairement le traiter par fusion avec CO^3NaK, reprise de la masse par l'eau, puis du résidu insol. par HCl : dans cette sol. on précipite Pb par H^2S en liq. chaude progressivement étendue d'eau froide, puis, après séparation de PbS, on élimine H^2S par ébull. et précipite Ba par l'a. sulfurique. La sol. des carbonates alcalins contenant SiO^2 et SO^3 est analysée comme d'habitude (acidifier par HCl, insolubiliser SiO^2, etc.).

Le fer, Al^2O^3, CaO, MgO, et le soufre se dosent comme pour les minerais purs en partant de la sol. HCl de 10 gr. de minerai amenée à 1 litre.

Le baryum (de CO^3Ba) et le Mn se dosent sur une même prise d'essai de 100 cmc. (1 gr.) : Ba est précipité par l'a. sulfurique dans la liq. étendue à 250 cmc., puis dans le filtrat on dose Mn par le procédé Volhard, ou bien on se sert de la prise d'essai suivante :

Le Zn, Ni, Co et Cu se dosent sur 200 cmc. au moins. On précipite Fe^2O^3 et Al^2O^3 par la méthode des acétates (P et As sont entraînés dans le pr.). Le filtrat acétique contient Mn, Ni, Co, Cu et Zn. On ajoute encore 5 cmc. d'a. acétique, chauffe vers 70°, et fait passer un courant d'H^2S qui précipite Cu, Zn, Ni et Co (et aussi Pb s'il y avait CO^3Pb dans le minerai) : dans les sulfures on fait les séparations habituelles. Dans la liq. il reste Mn qu'on peut précipiter par Am^2S après avoir rendu amm.

Le phosphore et l'arsenic se dosent sur 200 cmc. évaporés à sec et repris par 5 cmc. d'HCl suivant la méthode de dosage simultané de P et As dans les fontes (224 *b*).

d. **Dosage des éléments exceptionnels.** — Ces éléments peuvent être : Sb, Va, Ti, Cr et des alcalis.

Antimoine. — On opère sur un poids plus ou moins fort, suivant la teneur

d'Sb ; on l'attaque par HCl avec quelques gouttes d'a. nitrique, puis on réduit As au minimum par SO^2, etc. (110). On traite la liq. au 1/10 HCl par un courant d'H^2S : on a ainsi un pr. de sulfures d'As, Sb, Cu et Pb qui est analysé par les méthodes ordinaires (275 *c*).

Vanadium. — Le plus souvent on se contente d'un essai qualitatif, comme on l'a vu au vanadium (141). S'il y en a relativement beaucoup, on fond 5 gr. de minerai avec 3 gr. d'un mélange de 10 p. de CO^3Na^2 et 1 p. de NO^3K et chauffe 1 h. au rouge ; on reprend par l'eau chaude et filtre. Le vanadium passe dans le filtrat où on peut le doser par l'une des méthodes volumétriques étudiées au V, p. e. par la méthode de *Campagne* (139 *c*), après avoir sursaturé le liq. par HCl.

Titane. — Si le minerai est inattaquable par HCl, on tombe sur le cas des fers titanés déjà examinés (135 *b*). Le cas habituel est celui des minerais attaquables par HCl : en opérant comme plus haut, sur une prise d'essai de 2 gr. p. e., TiO^2 se divise en deux parties, l'une dans le résidu de silice insol., l'autre précipitée avec l'alumine par l'hyposulfite. Le plus simple est alors d'opérer ainsi ; chasser SiO^2 du résidu insol. par HF et quelques gouttes d'a. sulfurique, rajouter au nouveau résidu l'alumine titanifère, fondre au bisulfate de K, reprendre par l'eau sulfurique, etc. et dans la liq. doser TiO^2 colorimétriquement par H^2O^2 (133 *b*).

Chrome. — Rare dans les minerais de fer proprement dits, le chrome s'y dose comme dans les chromites, mais sur un poids plus fort, 5 gr. p. e. (199) ; s'il y avait en même temps Va, il y aurait le cas échéant à faire la séparation de Cr et Va (198 *a*).

Alcalis. — Leur dosage se fait par la méthode de L. Smith (129 *b* 4°), ou à défaut de creusets spéciaux par HF, etc. (129 *b* 3°).

e. **Pyrite de fer**. — L'analyse complète des pyrites de fer n'est qu'un cas particulier des pyrites cuivreuses qui seront examinées au cuivre (275 *a*) ; le dosage du soufre seul se fait par la méthode de Lunge, déjà vue (82 *b*).

216. Laitiers et scories.

a. **Analyse des laitiers**. — Les laitiers sont des silicates de Ca, Al et Mg avec un peu de Fe, Mn, S et P (Fe et Mn sont en général à l'état de phosphure et sulfure).

Leur aspect est assez variable : ils sont blancs quand ils renferment peu de fer, verts quand ils en contiennent une proportion notable ; ils sont parfois colorés en violet par Mn, en bleu par Ti ou CaS. Quand ils sont titanifères, ils contiennent parfois des cristaux rouges, d'aspect métallique, d'azotocyanure de Ti. Ils renferment souvent des grenailles de fonte, surtout à la fin de la coulée : dans ce cas, avant de faire l'analyse, on doit enlever avec un aimant le fer métallique de la matière pulvérisée, sans quoi les résultats de l'analyse ne représenteraient pas exactement la composition du laitier proprement dit.

Leur analyse n'offre pas de difficulté, car ils sont complètement attaqués par HCl. On opère sur 2 gr., qu'on traite par HCl comme pour les silicates attaquables par les acides (129 *b* 1°) ; l'analyse de la sol. HCl des bases, après insolubilisation et séparation de la silice, se fait comme pour les argiles (186 *c*). Le titane, s'il y en a, se dose comme ci-dessus (215 *d*).

Le soufre est à l'état de CaS d'où les acides dégagent H^2S ; pour éviter d'en perdre, il faut fondre 1 gr. de matière avec CO^3Na^2 et nitre, reprendre par HCl, insolubiliser SiO^2, etc. et dans la liq. HCl précipiter SO^4H^2 par $BaCl^2$.

Le phosphore est à l'état de phosphure. On le dose sur un poids de 5 à 6 gr. bien porphyrisé qu'on grille longtemps au rouge au moufle pour transformer les phosphures en phosphates. On traite ensuite par l'a. nitrique qui attaque bien les laitiers, insolubilise SiO^2, reprend par NO^3H étendu (20 cmc. au 1/4), filtre, sature presque par NH^3 et précipite P par le R. molybdique (2 h. à 45°) comme pour le dosage du P dans les fers à la seconde précipitation (223 *a*); le pr. contient 1,60 p. 100 de P.

b. **Analyse des scories de fours à puddler.** — Ce sont des silicates beaucoup plus riches en Fe et Mn que les laitiers, de couleur très foncée ; ils contiennent aussi S et P, ce dernier en qté plus grande que dans les laitiers : le dosage le plus important est celui du fer.

Pour en faire l'analyse, on traite 2 gr. par HCl, évapore doucement à sec, et chauffe à 110° pour insolubiliser SiO^2 qu'on filtre. On divise la liq. en 4 p. égales : l'une sert au dosage de P par la méthode au citrate (104 *b*), l'autre au dosage de S par $BaCl^2$, dans le reste on dose les bases comme dans les laitiers.

c. **Scories de déphosphoration.** — Les scories de déphosphoration produites au Bessemer ou au Martin basiques, sont très riches en chaux et contiennent de 10 à 20 p. 100 d'a. phosphorique qui les rend utilisables en agriculture : c'est la teneur en P et S qu'il importe de connaître.

L'analyse se fait sur la matière pulvérisée telle quelle sans chercher à retirer le fer métallique.

Pour l'analyse complète, que l'on fait rarement, on opère comme pour celle des phosphates de chaux (174).

Pour le dosage de l'a. phosphorique seul, on le fait, d'une façon conventionnelle, suivant la méthode du Comité des stations agronomiques (*l. c.*) : 2 gr. de scories pulvérisées sont traités dans un vase de Bohême ou un matras par 15 cmc. d'HCl. Après avoir chauffé 10 min, au bain de sable, on ajoute 10 cmc. d'a. azotique pour peroxyder le fer et évapore à sec dans le vase d'attaque, et continue à chauffer pour insolubiliser la silice (la masse ne doit plus donner d'odeur acide et être de couleur ocreuse). On reprend par 10 cmc. d'HCl, chauffe quelques min. au bain de sable, ajoute de l'eau chaude et chauffe encore quelques min. ; puis on amène le liq. refroidi au vol. exact de 200 cmc., filtre et prélève 100 cmc. correspondant à 1 gr. de matière, on ajoute 40 cmc. de citrate d'amm., 50 cmc. d'amm. et 10 cmc. de liq. magnésienne, puis continue comme dans le cas d'un phosphate de chaux.

L'attaque préalable par HCl est indispensable, parce que l'a. azotique seul ne dissout pas intégralement les scories. Lorsque les scories sont très riches en chaux, on peut éliminer celle-ci par l'oxalate d'amm., en sol. acétique.

ANALYSE DES FERS, FONTES ET ACIERS

217. Classification au point de vue analytique des éléments à doser.

La détermination exacte des éléments étrangers contenus dans le fer obtenu industriellement sous la forme de fonte, d'acier ou de fer

commercial est une des opérations les plus importantes de l'analyse minérale, parce que les qualités du métal, en dehors de l'influence des traitements thermiques, sont étroitement liées à la présence et aux proportions relatives des éléments étrangers contenus, même en quantité extrêmement faible.

Le problème s'est compliqué depuis quelques années par l'introduction voulue dans le métal en fusion d'éléments destinés soit à son épuration, soit à la production d'alliages doués de propriétés particulières, tels que les aciers à coupe rapide qui contiennent des proportions plus ou moins considérables de tungstène, de chrome, etc. : l'analyse des fers, fontes et aciers a fini par constituer ainsi tout un ensemble de méthodes spéciales formant un chapitre à part dans l'analyse chimique.

Les fers, fontes et aciers ont des compositions forcément en rapport avec celle des matières premières servant à leur fabrication : minerai, coke, castine, etc. D'après ce que l'on a vu précédemment sur la composition des minerais de fer, tous les produits sidérurgiques contiennent les éléments suivants :

Carbone, Silicium, Soufre, Phosphore, Manganèse.

La recherche de ces cinq éléments qu'on peut appeler *normaux*, doit donc se faire d'*office* sur tout échantillon de fonte, fer ou acier qui n'en est jamais complètement exempt. A ces éléments, il faut ajouter l'*azote*, l'*arsenic*, l'*oxyde de carbone* et l'*acide carbonique* qui existent dans tous les produits sidérurgiques, le premier à l'état de combinaison, le second libre ou combiné, les autres probablement à l'état de solution.

A côté de ces corps fondamentaux, se placent des éléments qu'on peut appeler *exceptionnels*, et qui ne se rencontrent en qté dosable que dans les produits provenant de minerais eux-mêmes exceptionnels, ou dans les alliages auxquels ils ont été ajoutés intentionnellement, savoir : Ni, Cu, Cr, Al, W, Mo, V et Ti.

C'est en suivant cette subdivision que nous étudierons le dosage des éléments contenus dans les produits sidérurgiques, mais, auparavant, il convient d'examiner la forme sous laquelle ces éléments entrent dans la composition des fers, fontes et aciers : l'état de combinaison de ces éléments permet en effet de se rendre compte de certaines particularités que présente leur dosage dans les produits sidérurgiques.

I. — ÉTAT CHIMIQUE DES ÉLÉMENTS ASSOCIÉS AU FER DANS LES FONTES ET LES ACIERS

218. Éléments normaux.

1° Carbone. — Par les seuls procédés chimiques, on a pu caractériser quatre états distincts du carbone :

Le ***graphite***, ou carbone libre cristallisé, identique au graphite des minéralogistes, de d = 2,25, inattaquable par les acides même concentrés, donnant de l'oxyde graphitique avec certains réactifs oxydants (112), dominant dans les fontes grises et truitées ;

Le ***carbone de recuit***, également à l'état de liberté et inattaquable aux acides, mais d'apparence amorphe ;

Le ***carbone combiné*** de la *cémentite,* carbure défini Fe^3C à 6,67 p. 100 de carbone, attaqué par les acides concentrés et chauds, mais insol. dans les acides dilués et froids ;

Le ***carbone dissous*** ou ***de trempe***, en sol. solide dans le fer, plus fac[t] attaqué que la cémentite, attaqué par les acides étendus et froids, dominant dans les aciers trempés.

Les procédés de la métallographie microscopique ont en outre permis de distinguer des associations du fer, du carbone et du carbure de fer, différant par l'aspect et certaines propriétés physiques, ainsi que par l'inégale résistance aux réactifs employés : on les distingue (H. Le Chatelier, 5e congrès de l'Association internationale pour l'essai des matériaux, tenu à Copenhague en 1909) en constituants chimiquement homogènes, ou *métarals*, et en constituants chimiquement hétérogènes, ou *agrégats*.

Les constituants microscopiques actuellement reconnus, en dehors du graphite, sont par ordre de complexité croissante :

La *ferrite*, fer α, métaral, ne contenant que des teneurs très faibles d'autres éléments, et, en tout cas, moins de 0,05 p. 100 de carbone ;

La *cémentite*, Fe^3C, métaral en lamelles, produisant des lignes claires en saillie après attaque par NO^3H ; domine dans les aciers cémentés et la fonte blanche ;

L'*austénite*, métaral, solution solide de carbone et de fer à l'état γ normalement stable au-dessus de la zone des temp. critiques de l'acier, pouvant se conserver à froid dans certains cas particuliers (aciers trempés, ferro-nickel, manganèses), caractérisé par sa faible perméabilité magnétique ;

La *perlite*, agrégat constitué par l'eutectoïde provenant du dédoublement normal en ferrite et cémentite de l'austénite refroidie lentement au-dessous de la zone des temp. critiques de l'acier, contenant en moyenne 0,9 p. 100 de carbone, et dominant dans les aciers recuits ;

La *martensite*, métaral, instable, ne se conservant qu'aux basses temp., produit par refroidissement de l'acier, à partir de temp. supérieures à celle de la zone critique, assez rapide pour s'opposer au dédoublement de la perlite. A composition égale, elle diffère de l'austénite par une perméabilité magnétique et une dureté plus grandes ; elle domine dans l'acier eutectoïde à 0,9 p. 100 de carbone, trempé sous forme de barreaux de 1 cm. de côté, dans l'eau froide, à partir de 800° ;

L'*osmondite*, encore mal définie comme métaral ou agrégat, étape intermédiaire entre la martensite et la perlite, caractérisée par un maximum de solubilité dans les acides et un maximum de coloration avec les réactifs micrographiques acides.

2° **Silicium.** — Quand on attaque une fonte siliceuse par HCl dilué à froid, à l'abri de l'air, il se sépare une matière blanche, la *leucone* Si^2O^2,H^2O, avec des globules noirs. En chauffant, la leucone dégage H et donne de la silice gélatineuse ordinaire. Les globules noirs contiennent des siliciures métalliques définis : dans les *ferro-silicium*, Fe^3Si et FeSi (peut-être aussi Fe^3Si^2 et $FeSi^2$) complètement attaqués par HCl chaud même dilué, avec résidu de SiO^2, partiellement par les acides dilués froids ; une partie de Si se dégage sous forme de SiH^4. S'il y a Mn, c'est un siliciure SiM^3 qui domine, M étant surtout Mn. Dans les fontes ordinaires, on ne peut isoler que MnSi, l'excédent de Si étant en solution solide dans le fer en excès.

3° **Soufre.** — Existe toujours à l'état de sulfure FeS, de préférence MnS, s'il y a Mn. Ces sulfures, par les acides dilués et froids, dégagent le S surtout sous forme de H^2S, avec un peu de composés sulfurés organiques tels que $(CH^3)^2S$.

4° **Phosphore.** — Existe à l'état de Fe^3P en solution solide dans les fontes tenant moins de 1,7 p. 100 de P ; au-dessus, il y a Fe^3P en mélange eutectique, ou cristallisé. Les acides étendus et froids ne dégagent qu'une partie de P à l'état de PH^3.

5° **Arsenic.** — Existe à l'état libre dans les fers (HCl dilué et froid à l'abri de l'air ne dégage pas d'As). Dans les aciers arsenicaux trempés, As existe à l'état de combinaison (probablement Fe^3As) très peu attaqué par les acides dilués et froids.

6° **Manganèse.** — A une affinité particulière pour Si et S, et si Mn est en faible qté, il est toujours à l'état de siliciure et surtout de sulfure. Dans les ferro-manganèses, il est associé à Fe et C dans des carbures complexes tels que $4Fe^3C$, Mn^3C, dominant dans les spiegels, attaquables par SO^4H^2 étendu.

La plupart des composés du fer avec les éléments normaux peuvent être mis en liberté sans décomposition, en attaquant le métal à l'abri du contact de l'air par le chlorure double de Cu et K neutre, qui dissout le fer métallique seul. C'est ainsi qu'ont été isolés les composés précédents par A. Carnot et Goutal (Congrès de Ch. appl., Paris, 1900 ; t. I, p. 418) qui ont pu mettre en parallèle comme il suit la composition brute d'une fonte avec sa constitution chimique :

COMPOSITION BRUTE	
Fer.	94,00 p. 100
Si.	0,63 —
P.	0,15 —
As	0,05 —
S..	0,12 —
Mn	2,00 —
C combiné . . .	2,45 —
Graphite	0,60 —
Total	100,00 p. 100

CONSTITUTION CHIMIQUE	
Fer libre	64,52
Fe^3P	0,96
MnS.	0,33
MnSi	0,62
$4Fe^3C$, Mn^3C.	7,48
Fe^3C	24,70
C (combiné non défini).	0,32
Graphite	0,60
Si (non combiné) . . .	0,42
As (libre)	0,05
Total	100,00

Il n'y a donc que les *deux tiers* environ du poids de la fonte à l'état de fer métal proprement dit.

7° **Gaz combinés ou dissous.** — ***L'azote,*** d'après Braune (*Rev. Métal.* **2**, 497 ; 1905) existerait dans beaucoup de fers et aciers sous forme d'azotures dissous dans la ferrite ; HCl dégage à froid NH^3 qui forme NH^4Cl.

CO et CO². — Par chauffage au rouge de l'acier dans le vide (Belloc) ou mieux dans 2KCl, $CuCl^2$ à l'ébull. (E. Goutal), on peut en extraire de l'a. carbonique (1 à 3 fois le volume de l'acier) et de l'oxyde de carbone (1/3 à 4/5 du vol : ces gaz paraissent y exister à l'état de solution solide. Une petite qté de carbone se dégage aussi sous forme de composés gazeux non encore définis.

Le rôle de ces différents gaz combinés ou dissous n'est pas encore connu.

219. Éléments exceptionnels.

1° **Chrome.** — Paraît exister dans les ferrochromes à l'état de carbure double Fe^3C, $3Cr^3C^2$ insol. dans HCl concentré, et de carbures moins chromés $3Fe^3C$, Cr^3C^2 inattaquables par HCl dilué froid.

2° **Tungstène.** — Existe dans les aciers peu carburés à l'état de combinaison Fe^3W insol. dans HCl étendu ; dans les aciers très carburés, il est à l'état de carbure complexe Fe^3C, WC inattaqué par HCl dilué et chaud.

3° **Molybdène.** — Existe dans les aciers peu carburés sous forme de Fe^3Mo^2, dans les aciers très carburés comme Fe^3C, Mo^2C, tous deux insol. dans HCl dilué.

Ces composés de Cr, W et Mo sont toujours à l'état isolé et non,

comme ceux de Si, à l'état de solution solide, car ils ne modifient pas la résistance électrique du métal.

4° **Titane.** — N'est pas combiné, et reste comme résidu inattaqué par action d'HCl.

5° **Vanadium.** — Comme le titane.

6° **Nickel.** — Paraît être à l'état de solution solide, sans alliage défini.

7° **Cuivre.** — Est disséminé à l'état libre sous forme de filaments.

II. — DOSAGE DES ÉLÉMENTS NORMAUX

Echantillonnage. — Le choix de l'échantillon doit être fait avec beaucoup de soin, les éléments étant souvent répartis de façon très irrégulière : C est en plus grande qté à l'extérieur des lingots; Mn et S se rassemblent à la partie supérieure; P et Si sont aussi répartis irrégulièrement.

Autant que possible, il faut prendre des fragments en différents endroits, également répartis. Si le métal est cassant, on les détache au marteau. Si l'on se sert de forets ou de raboteuses, il faut se débarrasser des matières grasses par lavages à l'éther ou à la benzine.

220. Dosage du carbone.

a. **Essai qualitatif.** — On peut d'abord rechercher qualitativement les quatre variétés du carbone (218) de la façon suivante :

On traite 2 gr. de métal par 25 cmc. d'HCl (d = 1,12, soit 15° B.), chauffe à l'ébullition, filtre et lave sur amiante : le *graphite* apparaît sous forme de paillettes caractéristiques (carbone pur); le *carbone de recuit* donne un résidu noir (carbone hydraté), amorphe et terne, facile à distinguer du graphite cristallin en s'aidant de la loupe. Le carbone combiné ou dissous se dégage à l'état d'hydrocarbures.

On attaque ensuite dans une petite fiole refroidie 2 gr. du métal par 25 cmc. d'NO^3H (d = 1,20, soit 24° B.), agite, puis laisse reposer. Le *carbone combiné* de la cémentite forme un dépôt brun (carbone hydraté), souvent mélangé de graphite et de carbone de recuit qui le masquent; le *carbone dissous* ou *de trempe* est caractérisé par une coloration brune plus ou moins forte de la liq. limpide. On chauffe alors quelques min., : le carbone combiné se dissout à son tour en fonçant la couleur brune de la liq.; après repos, on peut distinguer aisément dans le dépôt le graphite et le carbone de recuit.

Le dosage du carbone dans les fers, fontes et aciers est difficile et de nombreuses méthodes ont été proposées. On peut faire trois dosages distincts : le *carbone total;* le *carbone graphitique* et *de recuit;* le *carbone combiné* et *dissous.* Mais on ne fait généralement que le dosage du carbone total et l'un des deux autres dosages, et le troisième s'obtient par différence.

b. **Dosage du carbone total.** — Les différentes méthodes proposées peuvent se ramener aux types suivants.

On peut faire le dosage sans séparer ou en séparant au préalable le fer du carbone, et dans chaque cas, opérer par V. S. ou par V. H.

Sans séparer; par V. S. : combustion directe dans l'oxygène (Berzélius) ou avec des R. oxydants (chromate de Pb, CuO), et absorption du CO^2 produit par KOH. C'est en somme la méthode d'analyse organique du carbone, très compliquée à moins d'installations spéciales.

Par V. H. : dissol. du métal dans une liq. oxydante (généralement mélange d'a. chromique et sulfurique) qui transforme C total en CO^2 que l'on recueille dans KOH (Brüner, Gmelin) ou dont on mesure le vol. (Wyborgh). La liq. oxydante ne dégage malheureusement pas que CO^2 : il se produit aussi, outre H, du CO et des carbures d'hydrogène qui causent des pertes en carbone, à moins de faire passer les gaz sur CuO chauffé, ce qui complique les opérations.

Avec séparation préalable du fer; par V. S. : volatilisation du fer par un courant de Cl (Berzélius) ou de HCl (Deville).

Par V. H. : solution du fer, sans attaquer le carbone, par $HgCl^2$ (Boussingault), par $CuCl^2$ (Berzélius), par 2AmCl, $CuCl^2$ (Pearse), par 2KCl, $CuCl^2$ (Blayr et Dudley), puis oxydation du résidu contenant le carbone soit par V. S. dans l'oxygène, soit par V. H. avec $SO^4H^2 + CrO^3$; dissol. du fer par électrolyse (Weyle), etc. Le meilleur dissolvant est 2KCl, $CuCl^2$, $2H^2O$ qu'on trouve pur dans le commerce ; 2AmCl, $CuCl^2$ contient souvent des matières organiques.

Nous ne décrirons que les deux procédés les plus employés, savoir :

1° Transformation directe du carbone en CO^2 par combustion du métal dans l'oxygène, et absorption de CO^2 en tubes tarés à chaux sodée (ou titrage par l'eau de baryte) ;

2° Dissol. du fer par 2KCl, $CuCl^2$ à l'abri de l'air, et dosage du carbone résiduel soit dans un appareil à analyse organique avec absorption de CO^2 par KOH, soit dans un appareil transformant C en CO^2 dont on mesure le vol. (app. Wyborgh).

1° Combustion directe du métal dans l'oxygène. — Cette méthode, dont le principe est connu depuis longtemps, n'est devenue pratique que dans ces dernières années, grâce à l'emploi du chauffage à haute temp. par courants électriques : il faut en effet, pour que la combustion du carbone soit complète, que les grains de métal soient portés brusquement à une temp. assez élevée (1100° environ) pour fondre le Fe^3O^4 formé.

On peut opérer de deux façons très différentes : ou bien brûler dans un courant d'oxygène à la pression ordinaire le fer contenu dans une nacelle placée dans un tube en porcelaine chauffé au four électrique ; ou bien enflammer le fer, soit dans de l'oxygène à la pression ordinaire par un arc électrique puissant (de Nolly, *Bull. Ind. Min.*, (4), **13**, 493 ; 1910), soit dans de l'oxygène sous pression contenu dans

une bombe, par la combustion initiale d'un fil de fer pur traversé par un courant électrique (Mahler et Goutal, *C. R.*, **153**, 549 ; 1911).

Nous décrirons seulement l'app. par combustion au four électrique, usité depuis quelques années dans nombre de laboratoires industriels, et la méthode, beaucoup plus simple et très précise, de Mahler et Goutal.

Appareil par chauffage électrique du fer en courant d'oxygène. — L'appareil comprend (fig. 90) :

Un gazomètre à oxygène sous pression, suivi d'app. purificateurs (A, B, éprouvettes à chaux sodée ; C, flacon à SO^4H^2 concentré) ;

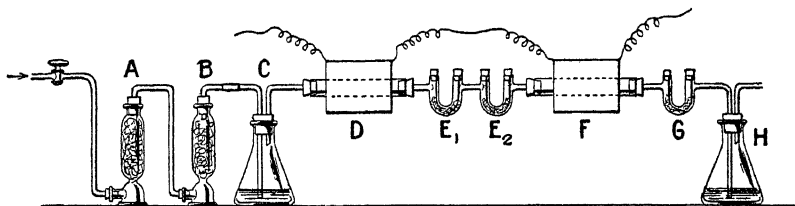



Fig. 90.

Un tube en porcelaine vernissée D, de 20 mm. de diamètre, et 60 cm. de long, contenu dans un tube en terre réfractaire de 30 mm. de diamètre et 25 cm. de long, entouré d'un fil de platine iridié parcouru par un courant électrique capable de porter la temp. du tube en porcelaine à 1100° ; c'est dans ce tube qu'est placée la nacelle en terre réfractaire épaisse contenant l'échantillon en limaille ;

A la suite du tube D, un premier tube en **U** E_1 contenant de la ponce à CrO^3 pour absorber SO^2, et P^2O^5 anhydre pour absorber toute humidité, puis un second tube en **U** E_2 à chaux sodée pour absorber CO^2 ;

Comme il peut se produire avec les métaux riches en carbone un peu de CO subsistant à la sortie du tube D, malgré l'excès d'oxygène, il est bon de compléter l'oxydation en faisant suivre le tube E_2 d'un tube en porcelaine F rempli d'oxyde de cuivre et chauffé au R. S. (600°) par courant électrique comme le tube D : le peu de CO^2 formé est retenu par un autre tube en **U** G dont une branche est remplie de chaux sodée, et l'autre de P^2O^5 anhydre pour retenir l'humidité provenant de la chaux sodée ;

Enfin un flacon H à SO^4H^2 sert à observer le débit d'oxygène à la sortie et à isoler l'app. de l'atmosphère.

L'opération se conduit ainsi : le tube D étant à la temp. voulue, on vérifie que l'appareil ne fuit pas en faisant passer le courant d'oxygène et fermant un instant le tube H, ce qui doit arrêter aussitôt le courant en C. On fait passer le courant d'oxygène quelques minutes, ferme le gazomètre, enlève les tubes E_2 et G qu'on tare ensemble, en ayant eu soin de fermer avec des bouts d'agitateur les tubes de raccord en caoutchouc avec l'app. On remet les tubes E_2 et G en place, débouche le tube D du côté C et introduit rapidement la nacelle où l'on a réparti uniformément sur un lit de sable calciné la prise d'essai en limaille ou en copeaux fins (1 gr. pour les fontes, 3 gr. pour les aciers, 0gr,5 pour les ferrochromes). On referme rapidement le tube D, et ouvre le robinet du gazomètre, en faisant passer l'oxygène aussi lentement que possible, sans toutefois qu'il y ait absorption en H. La combustion est finie quand la vitesse du courant est identique en H et C ; on continue encore le courant 1/2 h., enlève alors les tubes E_2 et G qu'on repèse : l'augmentation de poids multipliée par 0,2727 représente le carbone.

Pour les ferrochromes il est nécessaire de mélanger l'essai avec 2 fois son poids de CuO ; la même addition est utile pour les aciers au Cr et à haute teneur en Ni.

Cette méthode est très générale ; elle est préférable à la méthode au 2KCl, $CuCl^2$ pour les ferro-manganèses à plus de 70 p. 100 de Mn qui dégagent de fortes proportions d'hydrocarbures. Mais elle exige une installation compliquée et coûteuse, et de plus, le tube en porcelaine D est presque toujours fondu après la combustion

du fer par les projections abondantes de Fe^3O^4 qui donne avec la porcelaine des silicates très fusibles.

Méthode de Mahler et Goutal. — La chambre de combustion est formée par un obus semblable à l'obus calorimétrique (120 *c*) mais de plus grande dimension. La prise d'essai (2 gr. à 5 gr.) mélangée à son propre poids de litharge est placée dans une capsule en terre réfractaire exempte de CO^3Ca : l'obus est rempli d'oxygène sous une pression de 5 à 8 am. La litharge assure l'oxydation complète du métal, dont l'allumage se fait à l'aide d'un fil très fin de fer qu'un courant électrique enflamme au moment voulu. L'obus n'est pas émaillé ; si l'on veut condenser et étudier certains produits de la combustion comme l'a. sulfurique provenant du soufre de l'acier, l'obus reçoit un vase de porcelaine constituant un émail facile à remplacer.

Après combustion, on fait passer le gaz de l'obus (chassé à la fin par un courant d'air dépouillé de CO^2 et sous pression) dans un vol. déterminé d'eau de baryte qu'on titre avant et après par de l'a. oxalique avec phtaléine comme indicateur.

L'app. se prête au dosage de C dans la plupart des ferro-alliages.

2° *Dissolution du fer par 2KCl, $CuCl^2$, et dosage du carbone par combustion à l'app. d'analyse organique* (Carnot et Goutal, *Ann. Min.*, (9), **14**, 210 ; 1898). — Lorsqu'on traite du fer par une sol. de 2KCl, $CuCl^2$ le fer déplace le cuivre et se dissout. Le cuivre se dépose puis se redissout peu à peu en réduisant le chlorure cuivrique à l'état cuivreux, que KCl maintient en sol. surtout si la sol. est acidulée par HCl. Le carbone, resté inattaqué avec la plupart des éléments étrangers (S, Si, P, Cr, W, Ti, etc.) peut être recueilli sur filtre d'amiante et dosé ensuite sous forme de CO^2.

Si l'attaque par 2KCl, $CuCl^2$ se fait à l'air libre, il est nécessaire de rendre la liq. assez acide pour redissoudre Fe^2O^3 produit par l'oxygène, mais on a alors des pertes assez importantes par formation d'hydrocarbures. Le mieux est d'opérer à l'abri de l'air avec une liq. très peu acide : la seule perte que l'on puisse avoir alors est celle due aux gaz carburés contenus dans le métal, perte comprise pour les aciers courants entre 0,01 et 0,05 p. 100.

L'attaque du métal, dont on prend de 2 à 5 gr., se fait dans une fiole conique de 300 cmc. traversée par un courant de CO^2 et disposée comme il suit. On emploie par gr. de métal 50 cmc. d'une sol. à 30 p. 100 de 2KCl, $CuCl^2$, $2H^2O$ qu'on verse d'abord dans la fiole, puis on ajoute 4 à 5 gouttes d'HCl. La fiole contient un disque perforé formé d'une feuille de platine ayant le diamètre du fond de la fiole (on l'a enroulée sur elle-même en forme de cylindre pour l'introduire par le col et on l'a ensuite aplanie avec un agitateur).

La solution cuivrique ayant été seule introduite au début dans la fiole, on ferme celle-ci avec un bouchon en caoutchouc à deux trous dont l'un est traversé par un tube plongeant jusqu'au fond de la fiole et amenant un courant de CO^2 purifié, l'autre par un tube à dégagement (fig. 91). On peut faire plusieurs attaques simultanées avec un seul courant de CO^2 traversant plusieurs fioles montées en série.

Le courant de CO^2 ayant été établi et les fioles remplies de CO^2, on porte quelques instants les liq. à l'ébullition pour chasser l'air, laisse refroidir à 60°, introduit rapidement les fragments métalliques pesés, rebouche les fioles et élève la temp. vers 90°. L'attaque se fait rapidement et sans perte : le platine forme couple et accélère la dissolution du fer ; des fragments de 5 gr. sont dissous en 1 h. 1/2. Le

courant de CO^2 maintient le liq. en agitation, ce qui favorise aussi la dissol. et dispense d'avoir une liq. très acide.

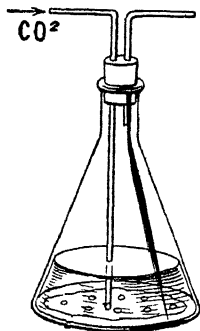



Fig. 91.

Quand le cuivre précipité a été complètement redissous, on recueille le résidu sur un filtre d'amiante de Blayr (24), lave d'abord avec du 2KCl, $CuCl^2$ étendu et acide, puis avec de l'eau bouillante; on essore vigoureusement à la trompe, puis dessèche et brûle le tampon encore humide dans un app. d'analyse organique traversé par un courant d'oxygène (la dessiccation à l'étuve occasionnerait une perte de carbone). Le courant traverse d'abord un tube en U, dont les deux branches droites contiennent de la ponce sulfurique pour arrêter la vapeur d'eau, et la partie courbe du sulfate de cuivre déshydraté à 200°, pour absorber les vapeurs d'HCl dans le cas où le résidu contiendrait un peu de chlorure ou d'HCl. L'acide carbonique est ensuite retenu dans un app. taré comprenant un tube absorbeur à KOH et un second tube à ponce sulfurique destiné à retenir la vapeur d'eau dégagée par KOH.

On peut avec le dispositif indiqué par E. Goutal (*Rev. Métal.*, **7**, 6 ; 1910) doser le carbone dégagé à l'état gazeux pendant l'attaque au KCl, $CuCl^2$. L'attaque se fait (fig. 92) avec une sol. de 2KCl,$CuCl^2$ à 40 p. 100 additionnée de 5 p. 100 d'HCl, préalablement portée à l'ébullition et dont on emploie 50 cmc. par gr. de métal, dans une fiole co-

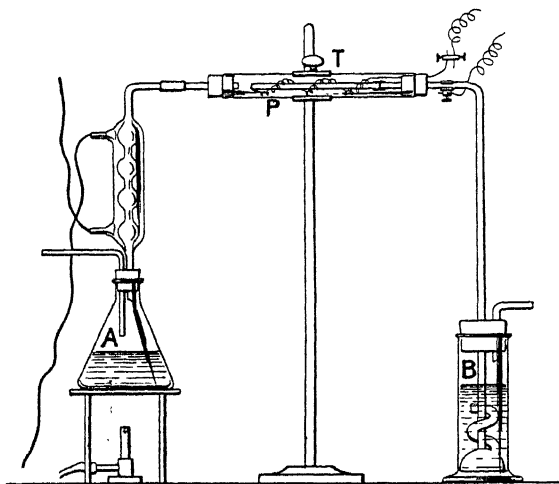



Fig. 92.

nique A parcourue par un lent courant d'air purifié de toutes traces de composés carbonés par CuO au rouge et des tubes à KOH ; on chauffe d'abord à 45° puis termine par une ébullition de 20 min. Les gaz dégagés parcourent un réfrigérant à boules, refroidi par un courant d'eau, puis un tube de verre T de 35 cm. de long, muni d'un fil de platine roulé en spirale et porté au rouge par un courant électrique, ou contenant CuO porté au rouge. CO^2 est absorbé dans un barboteur B à eau de baryte. CO^3Ba filtré, lavé, puis transformé en sulfate donne une détermination très exacte du carbone ainsi dégagé.

3° Dissolution du fer par 2KCl, $CuCl^2$ et dosage du carbone par l'app. Wyborgh. — Pour les poids un peu importants de carbone

(fonte ou prise d'acier de plusieurs grammes), on peut remplacer la combustion du carbone recueilli sur tampon d'amiante, après attaque au $2KCl, CuCl^2$, par une oxydation de V.H. donnant CO^2 dont on mesure le volume. L'app. Wyborgh perfectionné permet d'exécuter rapidement cette opération avec une exactitude suffisante.

Le tampon d'amiante encore humide est introduit dans le ballon A (fig. 93) où le carbone est transformé en CO^2 par une liq. bouillante, formée d'un mélange des trois solutions suivantes (Campredon, p. 494) :

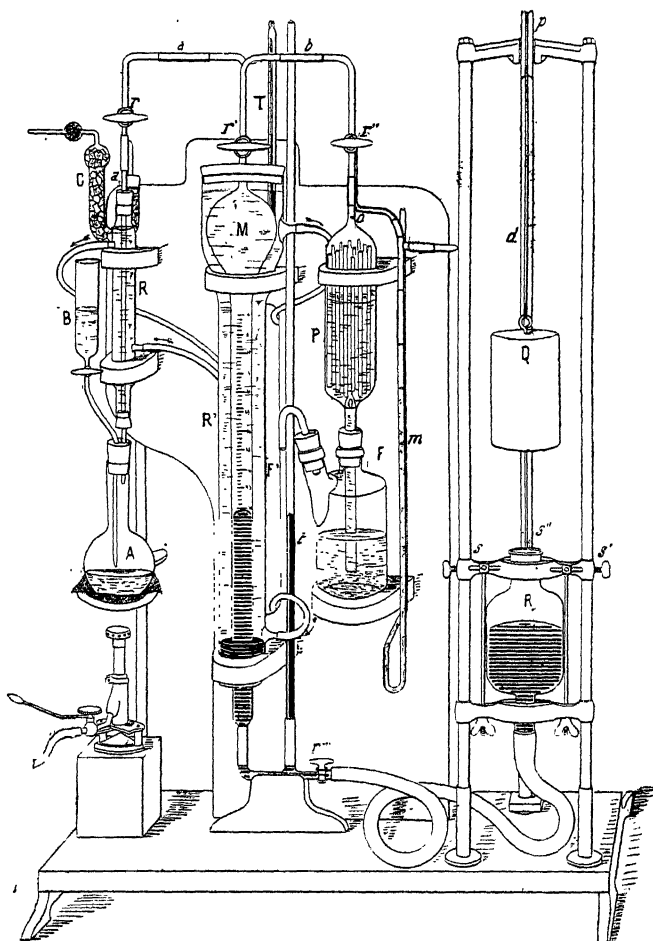



Fig. 93.

1° Une sol. de SO^4Cu à 400 gr. de sulfate cristallisé dissous dans 1 lit. pour attaquer les dernières parcelles de fer métallique;

2° Une sol. chromique (100 gr. de CrO^3 dans 100 gr. d'eau + 2 cmc. d'SO^4H^2, qu'on fait bouillir 30 min. pour détruire toute matière organique);

3° Une liq. sulfochromique ainsi formée : on verse dans un ballon de 3 lit. 450 cmc. d'eau, 1 500 cmc. d'SO^4H^2 pur, puis 70 cmc. de la sol. chromique précédente, et l'on chauffe 48 h. au bain de sable pour dégager partiellement l'oxygène.

Le ballon A de l'app. d'attaque, d'un vol. de 200 cmc., et à long col, est fermé par un bouchon en caoutchouc à 2 tubulures : l'une sert au passage du tube à dégagement des gaz, l'autre au passage d'un entonnoir à robinet B servant à introduire de l'eau dans le ballon A à la fin de l'opération, pour chasser complètement le gaz dans le mesureur M.

R, R' sont des réfrigérants à courant d'eau continu.

P est un absorbeur à KOH, avec faisceau de tubes de verre pour accroître la surface de contact, servant à absorber le CO^2 produit; il est relié avec un réservoir à potasse F.

a, *b*, tubes de connexion capillaires ;

r, *r'*, *r''*, robinets à 3 voies;

t, manomètre à mercure, *m* manomètre à eau;

Un réservoir à mercure R peut être monté ou baissé sur des glissières *ss'* et est équilibré par un contrepoids Q pour faciliter sa manœuvre:

C est un tube en U rempli de KOH caustique en fragments.

L'opération se fait comme il suit :

On amène la potasse de l'absorbeur P au repère O en disposant *r' r''* convenablement et abaissant le réservoir à mercure R, après quoi on ferme *r''*.

On remplit le mesureur M de mercure, *r'* étant ouvert sur *a*, et *a* communiquant avec l'air extérieur par l'intermédiaire du robinet *r* et du tube à potasse C; on élève alors R jusqu'à ce que le mercure monte dans M près de *r'*. Cela fait, on introduit dans le ballon A le tampon d'amiante encore humide, 15 cmc. de la liqueur cuivrique, 120 cmc. de la liq. sulfochromique et 2 cmc. de la liq. chromique; on rebouche le ballon aussitôt, agite et remplit le tube B d'eau, puis met en communication A et M par *r* et *r'* (on doit voir alors le mercure baisser un peu dans M).

On chauffe progressivement avec un brûleur à gaz. Il se dégage de l'oxygène, CO^2, plus l'air dilaté du ballon, qui passent dans le mesureur. On abaisse lentement R pour maintenir dans M une pression voisine de celle de l'atmosphère, ce que l'on peut vérifier avec le manomètre *t*. Quand le volume n'augmente plus, on laisse refroidir 5 min. puis on met A et B en communication et l'on remplit A d'eau pour chasser les gaz restant dans le mesureur.

On ferme *r'* et amène la pression en M à être égale à celle de l'atmosphère, en se servant pour cela du manomètre à eau *m*; on lit le vol. V, absorbe ensuite CO^2 en faisant passer les gaz de M en P, puis on remesure le vol. restant V' à la pression atmosphérique. On note la temp. *t*, la pression H, et le vol. de CO^2, à 0° et 760 mm. est :

$$v = \frac{(V - V')(H - f)}{760\,(1 + 0{,}003665\,t)}$$

d'où l'on déduit le poids de carbone. La méthode ainsi appliquée permet le dosage du carbone total en 2 h. au plus.

Nota. — Dans certains laboratoires métallurgiques, on se dispense de faire la séparation initiale du fer et on attaque directement le métal dans le ballon A avec des réactifs un peu différents (addition de NO^3H et de PO^4H^3); mais l'attaque complète est longue, surtout avec des prises un peu fortes, et l'on risque de casser l'appareil; de plus la méthode est inapplicable, avec cette façon d'opérer, pour les ferrochromes, les silicofers et les silicospiegels. Pour ceux-ci, il faut les porphyriser très finement pour faire l'attaque par 2KCl, $CuCl^2$: si elle ne réussit pas, on doit recourir à la méthode par combustion directe dans l'oxygène, où à défaut de cette méthode, à la volatilisation du fer par un courant de Cl au rouge et dosage du carbone dans le résidu par un des procédés ci-dessus par V. S. ou par V. H.

c. **Dosage du carbone graphitique (graphite et carbone de recuit).** — On peut isoler le carbone graphitique en attaquant le métal par NO^3H

étendu et bouillant, qui dissout le fer et le carbone combiné ou dissous et laisse insol. le graphite avec le carbone de recuit : on n'a plus qu'à transformer ceux-ci en CO^2 qu'on dose en poids ou en vol.

On part de 2 gr. pour les fontes grises ou truitées, 5 gr. pour les fontes blanches et 10 gr. pour les fers ou aciers, qu'on attaque à chaud par 40 à 200 cmc. d'a. azotique (d = 1,20) dans un ballon jusqu'à dissol. totale du fer. Le résidu de carbone et silice est lavé sur filtre d'amiante, à l'eau, d'abord légèrement HCl, puis à l'eau chaude, enfin, quand toute trace de fer a disparu, avec une lessive chaude de potasse à 10 p. 100 pour dissoudre SiO^2 et les traces de C combiné non dissous par NO^3H. On relave ensuite à l'eau chaude, puis à l'eau légèrement HCl pour enlever KOH, enfin à l'eau pure. On dose alors le carbone résiduel à l'app. d'analyse organique ou à l'app. Wyborgh.

Avec les métaux contenant beaucoup de C combiné (fontes blanches, spiegels, silico-spiegels, etc.), on commence par attaquer à chaud avec SO^4H^2 étendu au 1/5 pour faire dégager la presque totalité du C combiné, et on termine à l'a. nitrique comme ci-dessus.

d. **Dosage du carbone combiné : méthode d'Eggertz.** — Lorsqu'il y a des qtés notables de C combiné avec C graphitique, il faut toujours effectuer les deux dosages précédents *b* et *c*. Lorsqu'on veut obtenir seulement le carbone combiné, ce qui, pour les aciers trempés où tout le C est combiné, représente le carbone total, on peut le déterminer facilement par la méthode colorimétrique d'Eggertz, très rapide et d'une exactitude très suffisante pour des analyses industrielles. Le principe est le suivant : quand on dissout du fer, de la fonte ou de l'acier dans NO^3H de concentration convenable, le fer se dissout à l'état de nitrate de peroxyde à peu près incolore, et le C combiné (du carbure et de trempe) forme des flocons bruns, contenant C, H et O, qui se redissolvent peu à peu en brun en s'oxydant, tandis que le C graphitique reste insol. La teinte pour un même vol. de liq. est d'autant plus foncée qu'il y a plus de C combiné, et en la comparant avec des liqueurs obtenues identiquement de la même manière au moyen d'aciers à teneurs déterminées, on peut conclure la teneur avec une approximation asse grande.

On opère comme il suit : le métal en poudre fine (0gr,10 pour les aciers et fontes grises, 0gr,05 pour les fontes blanches) est placé au fond d'un tube bien calibré, gradué à partir du fond en cmc. jusqu'à 12 cmc., divisés en 1/10. On doit avoir un jeu de tubes exactement de même diamètre (12 à 15 mm.) pour pouvoir comparer exactement sous même épaisseur l'essai avec les types. On verse avec une pipette graduée de l'a. nitrique pur. de d = 1,20, bien exempt d'HCl qui donnerait une teinte verdâtre. Les qtés d'acide à verser sont les suivantes :

2 à 3 cmc.	pour 0gr,10	d'acier tenant	moins de 0,3	p. 100 de C ;
4	—	—	de 0,3 à 0,5	—
5	—	—	de 0,5 à 0,8	—
6	—	—	de 0,8 à 1,0	—
7 à 8	—	—	plus de 1,0	—

La qté d'acide peut être à la rigueur trop forte, mais en aucun cas inférieure aux chiffres précédents.

On traite en même temps et de la même manière, en chauffant au B. M. à 80°, l'essai et quelques types d'acier, à teneurs encadrant sûrement celles de l'essai et déterminées par l'une des méthodes précédentes. Au bout de 2 h. de chauffage, on refroidit rapidement les tubes, et on procède à leur comparaison dans les tubes d'attaque mêmes. Pour cela, on choisit le type dont la teinte se rapproche le plus de celle de l'essai, et on égalise les teintes des deux tubes en versant goutte à goutte de l'eau dans le plus foncé, en mélangeant bien par agitation après addition de chaque goutte. Si l'on appelle t la teneur en carbone du type, v le vol. du liq. du type et v' celui du liq. de l'essai, la teneur de celui-ci est évidemment : $t \times \frac{v'}{v}$.

Il faut se mettre à l'abri des rayons solaires qui décolorent vite la teinte brune et comparer les teintes en regardant vers le nord, ou devant un écran en verre dépoli. Avec quelque habitude, l'égalisation des teintes est obtenue à 1/10 de cmc. près : si donc les types et l'essai ont des compositions voisines, les résultats peuvent être très précis.

La présence de S ou Si n'influe pas sur la teinte, C graphitique non plus; P et Mn la foncent.

Le nickel donne une teinte verdâtre, mais si sa teneur ne dépasse pas 10 p. 100, on a encore des résultats précis en ajoutant aux types une qté de nickel égale à celle de l'essai (G. C.)

On a des erreurs en plus si la teneur en carbone de l'essai dépasse celle du type, et vice versa : il est donc nécessaire d'avoir des types rapprochés. Au-dessous de 0,10 p. 100, les teintes sont trop faibles et les résultats incertains.

221. Dosage du silicium.

La teneur en Si des fers, fontes et aciers varie depuis quelques dix-millièmes dans les aciers doux jusqu'à 20 p. 100 dans les ferrosiliciums les plus riches. Le dosage du Si s'obtient par des attaques de V. H. au moyen de réactifs oxydants : HCl et ClO^3K ou Br, ou bien mélanges de SO^4H^2 et NO^3H, qui attaquent et peroxydent à chaud tous les éléments du fer. La silice est insolubilisée, lavée sur filtre, calcinée (le carbone est éliminé pendant la calcination), puis pesée, exactement comme dans l'analyse d'un silicate attaquable par les acides ; si la silice n'est pas très blanche, on doit la traiter en capsule de platine par HF et quelques gouttes d'a. sulfurique, etc., et déduire le poids du résidu calciné au rouge pour avoir SiO^2 pur, dont le poids multiplié par 0,4693 représente le poids correspondant de silicium.

Les conditions à réaliser sont une oxydation bien complète du silicium, en évitant toute perte sous forme de SiH^4, et une élimination totale du sel de fer imprégnant SiO^2. Les qtés sur lesquelles on doit opérer et le mode d'attaque varient suivant la nature du métal.

*a. **Fers, fontes et aciers ordinaires.*** — Le métal (2 gr. pour les fontes, 10 gr. pour les fers et aciers) placé dans une capsule en porcelaine chauffée au bain de sable, est attaqué par un acide sulfonitrique ainsi composé :

SO^4H^2 concentré	1 vol.
NO^3H concentré.	2 vol.
Eau	2 vol.

dont on emploie 15 cmc. par gr. de métal. On évapore à sec, chauffe jusqu'à fumées blanches d'SO^4H^2 pour insolubiliser SiO^2, reprend par de l'eau HCl au 1/10 bouillante (50 cmc. par gr.) et chauffe jusqu'à dissol. complète du sulfate ferrique; on jette sur filtre (filtre sans cendres) et lave le résidu de SiO^2 + graphite avec de l'eau bouillante à 5 p. 100 d'HCl. On calcine et pèse en opérant comme il a été indiqué ci-dessus.

b. ***Ferro-silicium et silico-spiegel.*** — Ils sont plus diff^t attaquables et laissent dégager plus fac^t Si à l'état d'hydrure; aussi exigent-ils une méthode un peu différente.

On prend 1 gr. de l'alliage en poudre très fine, qu'on attaque dans un petit ballon avec un entonnoir dans le goulot par 50 cmc. d'HCl bromé (à 20 gr. de Br par litre d'HCl concentré) : Br empêche tout dégagement de SiH^4. On chauffe doucement au bain de sable, puis lorsque le métal est entièrement dissous (jusqu'à disparition de toute particule pesante), on ajoute 15 cmc. d'a. sulfurique au 1/2, retire l'entonnoir, chauffe jusqu'à fumées blanches abondantes, laisse refroidir, reprend par 15 cmc. d'HCl concentré et 40 cmc. d'eau bouillante, filtre, lave, calcine et pèse. Si la silice est colorée, on la fond par V. S. avec 5 p. de CO^3KNa, etc., comme pour l'analyse des silicates.

On peut aussi faire l'attaque des ferro-siliciums très diff^t attaquables par les acides, au moyen du chlorure de soufre, d'après la méthode de P. Nicolardot (*C. R.*, **147**, 676; 1908).

c. ***Aciers spéciaux avec Ti ou W.*** — Dans ce cas Ti partiel et W total restent avec SiO^2. S'il y a de faibles qtés de TiO^2 et WO^3, on sèche, calcine et pèse le résidu obtenu comme ci-dessus de l'attaque à l'a. sulfonitrique. On élimine SiO^2 par deux traitements à l'HF, etc., pèse le résidu de TiO^2 et WO^3 et obtient SiO^2 par différence.

S'il y a des qtés notables de Ti ou W, on opère comme il sera dit au ferrotitane et au ferro-tungstène (229 et 230).

d. ***Aciers au chrôme.*** — S'il y a Cr en proportion telle que le métal ne soit pas complètement attaqué par les acides ci-dessus indiqués, il faut recourir aux méthodes spéciales employées pour l'attaque des ferrochromes (235).

222. Dosage du soufre.

La teneur en soufre varie de moins de 0,01 p. 100 dans les ferromanganèses jusqu'à 1 p. 100 dans les fontes blanches. Il est très inégalement réparti dans les lingots.

Ce dosage est très important, car de faibles qtés de S modifient profondément les propriétés du métal.

Un très grand nombre de méthodes ont été proposées ; elles reviennent toutes à deux types :

1° Dégager le S à l'état de H^2S qu'on dose par un procédé quelconque; on peut le faire dégager par V. H. (acide dilué), ou par V. S. (courant d'H sur métal chauffé au rouge);

2° Oxyder le S par V. H. ou V. S. à l'état de SO^4H^2, et le doser à l'état de SO^4Ba.

Les méthodes du premier type sont les plus expéditives et les plus employées, mais elles sont entachées d'une cause d'erreur fondamentale, à savoir qu'une partie du soufre se dégage à l'état de sulfure de méthyle $(CH^3)^2S$, en proportion d'autant plus grande que le carbone est plus abondant, et que le sulfure de

méthyle ne fonctionne pas comme H^2S vis-à-vis des sol. métalliques ou des oxydants : il résiste à l'action de Br, NO^3H, etc., en sorte que l'on perd une partie du soufre, à moins de précautions spéciales qui compliquent les opérations.

On peut s'en rendre compte (L. Campredon), en attaquant le métal par HCl, faisant barboter le gaz dans une sol. d'acétate de Pb qui absorbe H^2S, puis faisant passer le gaz dans un tube chauffé au rouge qui détruit $(CH^3)^2S$, et à nouveau dans de l'acétate de Pb, où il se précipite du PbS.

Les méthodes du deuxième type ont l'inconvénient que la précipitation de l'a. sulfurique par $BaCl^2$ se fait en présence d'une qté. de fer énorme, et qu'on ne peut avoir de SO^4Ba, exempt de fer, qu'en faisant la pr. à froid (procédé Arnold) ce qui rend l'opération très longue. On peut éliminer le fer au préalable (procédé Carnot et Goutal), ce qui complique encore l'opération. Mais ces méthodes sont les plus sûres et ce sont celles qu'on doit employer pour vérifier de temps en temps les méthodes du premier type, les seules employées couramment dans les laboratoires métallurgiques.

Nous décrirons seulement comme méthode du premier type : 1° le *procédé colorimétrique* qui donne très simplement une évaluation assez grossière, mais expéditive, et peut servir à comparer entre eux les produits d'une même fabrication ; 2° le procédé *Rollet-Campredon* qui donne des résultats très précis, mais exige le montage d'un appareil compliqué. Comme méthode du deuxième type, nous étudierons le procédé *Arnold*, et le procédé de *Carnot* et *Goutal*.

a. **Procédé colorimétrique.** — Le principe consiste à attaquer le métal à froid par un acide dilué, et à laisser dégager H^2S qui noircit une feuille de papier imprégnée d'acétate de Pb. La teinte comparée à celle donnée par d'autres métaux de teneur connue, permet d'apprécier la teneur du métal étudié.

On prend 1/4, 1/2 ou 1 gr. de métal suivant la teneur présumée en soufre, on place le métal en poudre ou en limaille dans un vase cylindrique (fig. 94) à rebords, de 5 cm. de large et 10 cm. de haut, puis on ajoute 30 cmc. d'acide SO^4H^2 dilué au 1/5. On met rapidement en place un obturateur de liège A, percé de trous, puis la feuille de papier à acétate B, une plaque de verre C et une masse de plomb D pour maintenir la feuille B bien appliquée sur le rebord du vase.

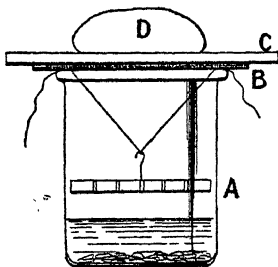



Fig. 94.

La plaque de liège a pour effet d'empêcher les projections de l'acide d'atteindre le papier, et elle répartit H^2S sur toute la section, ce qui donne une teinte plus régulière sur le papier.

Le papier se prépare en plongeant du papier filtre à grain fin dans une sol. d'acétate à 250 gr. par litre, et faisant sécher les feuilles suspendues verticalement.

La méthode est très simple et n'exige aucune surveillance, mais on perd tout le S dégagé à l'état de $(CH^3)^2S$, qui peut former 1/4 du total. Il peut rester un peu de S dans le résidu, et en outre on a des résultats tout à fait faux (beaucoup trop forts) avec les métaux s'attaquant très rapidement (fers et aciers). Ce procédé n'a donc qu'une valeur comparative et n'est utilisable que pour de faibles teneurs.

b. **Procédé Rollet-Campredon** ou **méthode d'évolution**. — Dans le procédé Rollet primitif, encore employé dans quelques usines, on opérait ainsi : faire passer un courant d'H pur mélangé de CO^2 sur le

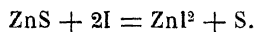
métal très finement pulvérisé contenu dans une nacelle et chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, et faire barboter le gaz sortant dans une série d'ampoules contenant chacune la même quantité d'NO^3Ag titré (correspondant à 1/10 000 de S p. e. pour le poids de métal employé). H^2S, après avoir précipité tout l'Ag de la première boule, agit sur la deuxième, etc. : il suffit de compter le nombre de boules où le liquide a noirci pour avoir immédiatement la teneur en S.

H dégage bien tout le S du métal par voie sèche, et convenablement dilué dans CO^2, l'H^2S produit n'est pas dissocié ; de plus, le $(CH^3)^2S$ qui se forme est décomposé par la chaleur rouge. L'inconvénient du procédé est que l'attaque est très longue (1 h. à 2 h.), que les copeaux doivent être extrêmement fins, qu'ils s'agglomèrent souvent sous l'influence de la chaleur, et qu'alors l'analyse est manquée. D'autre part, si le courant est un peu trop rapide, on perd du $(CH^3)^2S$ non dissocié ; enfin PH^3, qui se forme également dans les mêmes conditions, agit sur le sel d'Ag comme H^2S : donc perte d'un côlé, gain de l'autre, se compensant parfois mais donnant en somme des résultats un peu faibles et souvent incertains.

Le procédé Rollet modifié par Campredon échappe à ces causes d'erreur et c'est celui qui est actuellement le plus usité daus les laboratoires métallurgiques. Il donne en une demi-heure environ la teneur en S très exacte, mais exige une installation très compliquée, réalisable seulement dans les laboratoires spéciaux.

Le principe de la méthode Rollet-Campredon est le suivant (Campredon, p. 523) : le métal est attaqué à chaud par HCl avec un peu de SO^4H^2 dilué (à chaud il ne reste pas trace de S dans le résidu). On fait passer le gaz additionné de CO^2 et H dans un tube de porcelaine chauffé au rouge pour décomposer le $(CH^3)^2S$ et transformer tout le S en H^2S. On reçoit les gaz dans une sol. d'acétate de zinc légèrement acide qui retient tout le H^2S sous forme de ZnS, etc. et sur laquelle les carbures et phosphure d'hydrogène sont sans action.

On titre le sulfure précipité au moyen de l'iode et de l'hyposulfite de soude ; l'iode titré, ajouté en excès, donne :

$$ZnS + 2I = ZnI^2 + S.$$

L'iode en excès est titré au moyen de l'hyposulfite de soude.

L'appareil est constitué comme il suit (fig. 95) :

H et CO^2 fournis par des appareils continus (Kipp, p. e.) arrivent (séparément, pour pouvoir régler le débit) dans un flacon à 3 tubulures A contenant une sol. de NO^3Ag à 2 p. 100 pour retenir H^2S. Le mélange des gaz passe ensuite dans un

autre flacon B, bitubulé, à NO^3Ag, puis dans un troisième C avec de l'eau pure, pour retenir les gouttelettes de nitrate entraîné.

Le mélange H + CO^2 ainsi purifié arrive dans une fiole conique D de 500 cmc. où se fait l'attaque du métal à chaud. Ce flacon porte un bouchon à 3 trous : un pour l'arrivée du mélange H + CO^2, un pour l'introduction de l'acide, et un pour le dégagement des gaz dans un réfrigérant ascendant qui ramène constamment dans le flacon l'acide entraîné par les gaz.

A la suite du réfrigérant, se trouve un tube en porcelaine E vernissé intérieurement (rétréci aux deux bouts pour pouvoir monter l'appareil sans bouchon) de 60 cmc. de long et 24 mill. de diamètre intérieur. On l'entoure d'un autre tube en terre réfractaire pour protéger le tube E contre les ruptures : le tout est placé dans un fourneau à gaz capable de chauffer au rouge vif.

A la suite un flacon bitubulé G avec 200 cmc. d'une solution d'acétate de zinc est suivi d'une éprouvette témoin H contenant 50 cmc. de la liq. d'acétate (cette

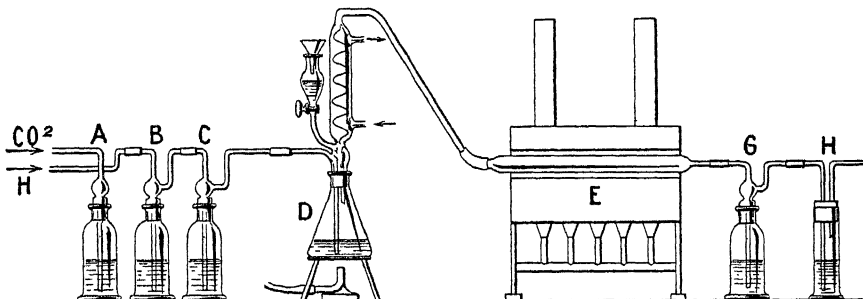



Fig. 95.

liqueur contient 25 gr. d'acétate cristallisé pur dans 1 litre d'eau, plus 1 cmc. d'a. acétique pour dissoudre un léger louche d'acétate basique).

On opère toujours sur 5 gr. de métal, pour avoir un grand dégagement d'hydrogène dans tous les cas. L'app. étant monté et le tube E étant au rouge vif, on donne le courant de CO^2, puis on introduit le métal, on bouche, on attend un instant que le CO^2 ait chassé tout l'air, on introduit alors l'acide (90 cmc. d'un mélange de 2 p. d'HCl au 1/3, et 1 p. d'SO^4H^2 au 1/5) ; on laisse l'attaque se produire à froid pendant quelques min., puis on commence à chauffer et on établit le courant d'H (3/4 H et 1/4 CO^2 en vol., appréciés par le nombre de bulles).

L'attaque est terminée en 1/4 d'h. pour les fers et aciers durs, en 20 à 30 min. pour les fontes et aciers doux.

Quand l'attaque est terminée, on arrête le courant d'H en continuant celui de CO^2 pour chasser tout l'H, et pouvoir détacher le flacon G à acétate sans crainte d'explosion; on verse dans G le contenu du flacon H, qui généralement n'a pas de pr., puis on titre aussitôt le ZnS produit. Pour cela on ajoute un vol. connu de liq. titrée d'iode, en excès, jusqu'à coloration brune franchement persistante. On laisse agir 2 à 3 min. en agitant de temps en temps; le ZnS floconneux se transforme en soufre grenu qui reste en suspension. On verse de l'hypo. titré jusqu'à ce que la coloration brune de l'iode soit devenue jaune pâle, on ajoute alors 2 cmc. d'empois d'amidon et on reverse de l'hypo. jusqu'à décoloration de la liq. bleue.

La différence entre l'hypo. nécessaire pour décolorer le volume V de l'iode initial, et l'hypo. employé à décolorer l'iode restant, correspond au ZnS produit.

La liq. titrée d'iode se prépare en dissolvant $7^{gr},915$ d'iode pur avec 25 gr. environ de KI dans un litre d'eau; 1 cmc. correspond à 1 mgr. de soufre, d'après l'équation précédente.

La liqueur d'hypo. se prépare avec 10 gr. d'hypo. et 2 gr. de CO^3Am^2 dans 1 litre, et on titre par rapport à la liq. d'iode, en présence de 200 cmc. de la liq.

d'acétate de Zn, pour être dans les conditions de l'essai (il faut environ 15 cmc. d'hypo. ainsi préparé pour 10 cmc. d'iode). Le CO^3Am^2 donne plus de stabilité à la sol. d'hypo., dont le titre reste le même pendant 10 jours au moins, en la conservant à l'abri de la lumière.

L'expérience montre que les dosages sont exacts avec une approximation de 0,005 p. 100 qui est très suffisante en pratique, et même, le plus souvent, pour des recherches scientifiques, à moins que les teneurs ne soient extrêmement faibles.

On doit, bien entendu, passer tous les bouchons ou raccords en caoutchouc dans une solution bouillante à 10 p. 100 de soude puis à l'eau bouillante, et avant chaque série d'essais, il est bon de faire un essai à blanc avec un métal peu sulfureux de titre connu.

L'opération se conduit comme ci-dessus avec les fers, fontes et aciers ordinaires, et aussi avec les spiegels, ferro-silicium, aciers au chrome et au tungstène. Pour les ferro-nickels, riches en Ni, il faut faire l'attaque avec HCl au 1/2 pendant très longtemps (2 h.). Pour les ferro-chromes, l'attaque se fait avec SO^4H^2 étendu, et dure de 1 h. à 1 h. 1/2.

c. **Méthode Arnold.** — Elle consiste à attaquer le métal par de l'eau régale bromée (avec addition de ClO^3K conseillée par L. Campredon); on sépare la silice et précipite à froid SO^4H^2 par $BaCl^2$ en sol. assez acide. On opère comme il suit (Campredon, p. 538) :

On prend 6 gr. de métal qu'on mélange avec 1 gr. de ClO^3K pur, et on attaque en capsule de porcelaine par 50 cmc. de NO^3H concentré, additionné de 1 cmc. de Br. Quand toute effervescence est finie, on rajoute 10 cmc. d'HCl, et évapore à sec au bain de sable pour insolubiliser SiO^2 (la présence de la potasse du chlorate empêche toute volatilisation de SO^4H^2).

On reprend par 30 cmc. d'HCl concentré qu'on évapore à chaud au 1/3, on ajoute un peu d'eau, transvase dans un vase jaugé, laisse refroidir, étend à 60 cmc. exactement, jette sur filtre sec et prélève 50 cmc. du filtrat qui correspondent à 5 gr. de métal. On verse dans une fiole conique, ajoute 10 cmc. de $BaCl^2$ à 10 p. 100 puis étend d'eau froide à 100 cmc. environ, agite bien et laisse déposer à froid le SO^4Ba jusqu'au lendemain.

On décante alors sur filtre, puis verse le pr. sur filtre et lave alternativement avec une sol. chaude diluée d'HCl et avec de l'eau froide pour éliminer tout le fer: la sol. chaude d'HCl dissout mieux le peroxyde de fer qu'une sol. froide, mais l'eau pure chaude hydrolyse plus Fe^2Cl^6 que l'eau froide, ce qui explique le mode opératoire.

On lave jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de coloration rose des eaux de lavage par le sulfocyanure de K.

Comme les réactifs contiennent toujours des traces de SO^3, il faut faire un essai à blanc, et déduire le poids de SO^4Ba trouvé, qui peut atteindre presque 0gr,010.

d) **Méthode de A. Carnot et Goutal** (*C. R.*, **125**, 75; 1897). — C'est la méthode Arnold qui sert généralement de critérium pour apprécier la justesse des méthodes volumétriques, mais elle est longue (2 jours) et assez délicate, le pr. de SO^4Ba se formant dans les plus mauvaises conditions. Si l'on possède les appareils et les réactifs nécessaires pour le dosage du carbone total par l'emploi des sels cuivriques, on peut arriver beaucoup plus vite par ce mode d'attaque à des résultats au moins aussi précis qu'avec la méthode Arnold.

On commence l'attaque du métal exactement comme pour obtenir le carbone total (220 *b* 2°) ; le résidu recueilli sur filtre d'amiante contient avec le carbone et la silice, tout le soufre en partie à l'état de FeS et surtout à l'état de CuS, provenant de la transformation par le sel cuivrique du MnS contenu dans le métal.

Le résidu est traité par un mélange de 5 cmc. de HCl, 15 cmc. d'eau et 1 cmc. de Br. On laisse digérer quelque temps à froid, puis on chauffe lentement et on fait bouillir pour chasser Br. On filtre, neutralise la sol. par de l'amm. pure, réacidifie par quelques gouttes d'HCl, et précipite à l'ébullition par $BaCl^2$. Le pr. ne contient en général que des traces négligeables de SiO^2 et peut être directement pesé après calcination. On peut d'ailleurs purifier aisément SO^4Ba de SiO^2 par HF, en creuset de platine comme d'habitude.

On peut obtenir un dosage très précis du soufre en 3 h. avec cette méthode, même avec des teneurs très faibles qui échappent à la méthode d'évolution, et elle lui est préférable pour les aciers au W, Ti, Cu et Ni où l'attaque par les acides est très longue et parfois incomplète, tandis que l'attaque par les sels cuivriques est totale.

223. — Dosage du phosphore.

La teneur en phosphore varie depuis moins de 0,01 p. 100 dans les fers et aciers les plus purs jusqu'à 3 p. 100 dans les fontes très phosphoreuses.

Le phosphore est considéré comme l'un des facteurs augmentant le plus la fragilité des fers et aciers, et ceux qui en contiennent des proportions notables sont inaptes à beaucoup d'emplois : c'est ainsi que les cahiers des charges pour tôles de chaudières de locomotives spécifient en général une teneur maxima de 0,04 p. 100. Il est donc nécessaire de pouvoir doser avec une précision suffisante des proportions même très faibles de cet élément. Dans ce but, on a recours à la précipitation du phosphore dans la sol. nitrique du fer sous forme de phosphomolybdate d'amm. qui, de tous les composés insol. du phosphore, est celui qui pèse de beaucoup le plus pour un même poids de phosphore (60 fois plus).

On a vu (104 *d*) que le phosphomolybdate d'amm. produit par addition du R. molybdique dans une sol. azotique d'a. phosphorique, n'a malheureusement pas une composition constante, et que sa teneur en phosphore, ainsi que sa pureté, dépendent des concentrations relatives des corps en présence, de la temp. à laquelle on effectue la précipitation, etc.; que, de plus, pour que la pr. soit complète, la liq. ne doit contenir ni HCl, ni matières organiques, n'être pas trop étendue, ni trop acide; enfin que la silice doit avoir été complètement éliminée au préalable, sans quoi la silice en sol. colloïdale donne un pr. de silicomolybdate d'amm.

A ces difficultés, viennent s'ajouter des causes spéciales d'erreur dans la précipitation du phosphomolybdate d'amm. en présence de grandes

qtés de fer, ce qui est forcément le cas pour le dosage du phosphore dans les fers, fontes et aciers (G. Chesneau, *Rev. Métal.*, **5**, 237; 1908).

Le phosphomolybdate est en effet assez sol. dans les sels ferriques ($0^{gr},215$ dissous par gramme de fer à l'état de sulfate ferrique neutre) en donnant lieu à l'équilibre :

Phosphomolybdate d'amm. + sel ferrique ⇄ sel amm. + phosphomolybdate ferrique.

Pour que la pr. du phosphore soit complète, il faut donc, d'après la loi d'équilibre des doubles décompositions salines (9 *a*), *diminuer* la concentration du sel ferrique, et faire *croître* celle des sels ammoniacaux et de l'a. molybdique. Pratiquement, il faut par gramme de fer dissous à l'état de sulfate ou de nitrate ferrique, 50 cmc. du réactif molybdique indiqué au phosphore (104 *d*) et 5 gr. de nitrate d'ammoniaque, sous peine d'avoir des pr. incomplets ou nuls.

Il faut éviter avec soin des chauffages trop prolongés en vue d'obtenir des pr. plus complets, et surtout (ce qui peut arriver par chauffage à feu nu) ne pas surchauffer au-dessus de 100° le pr. produit par le R. molybdique dans les liq. ferriques, souvent très abondant même en l'absence de phosphore, lorsqu'on a laissé les liq. se concentrer fortement à l'ébullition. Il se produit en effet dans ces conditions un pr. de tétramolybdate d'amm. jauni par le fer entraîné et ressemblant alors beaucoup au phosphomolybdate d'amm. S'il s'en est produit très peu (quelques mgr. seulement), en redissolvant le pr. par l'amm. et reprécipitant par NO^3H ajouté jusqu'à acidité, on élimine ce molybdate acide ainsi que le fer entraîné, comme l'a indiqué A. Carnot dans sa méthode par *double précipitation* (*Ann. Min.* (9), **3**, 5; 1893). Mais comme ce molybdate acide est extrêmement peu sol. dans l'eau contenant du nitrate d'amm., si le pr. de molybdate acide a été assez abondant, il reprécipite à nouveau dans la 2e précipitation, et le pr. ne peut plus être purifié, ce dont un examen au microscope permet facilement de se rendre compte (104 *d*). Cette surcharge peut entraîner des erreurs énormes, le poids du molybdate acide pouvant être très supérieur à celui du phosphomolybdate, même après plusieurs reprécipitations. Pour l'éviter, il faut effectuer la précipitation du phosphomolybdate en chauffant au B. M. ou dans des étuves à air, de façon que le liq. ne dépasse pas sensiblement la temp. de 70°. Comme d'autre part, en présence de beaucoup de fer, la précipitation du phosphomolybdate est très lente à froid, il faut se rapprocher le plus possible de cette temp. de 70°, sans la dépasser, en ayant soin de couvrir les fioles avec un verre de

montre pour éviter la concentration du liq. Dans ces conditions le molybdate acide peut être éliminé par la double précipitation.

Quand le fer contient de l'arsenic, il se précipite toujours de la liq. ferrique un peu d'arsénio-molybdate d'amm. même en ne chauffant qu'à 45° la liq.; au contraire si la liq. ne contient pas de fer, le phosphomolybdate n'entraîne plus d'arsenic en ne chauffant qu'à cette temp. (E. Goutal, Congrès de Ch. app. Berlin, 1903, t. II, p. 8) : c'est là une seconde raison de purifier le premier pr. produit en liq. ferrique par redissolution dans l'amm. et reprécipitation.

En tenant compte de ces diverses observations, nous avons été conduit à proposer la méthode suivante dérivant de celle de A. Carnot, en y introduisant les modifications nécessaires pour éviter à coup sûr les causes d'erreur signalées ci-dessus.

a) **Méthode pondérale au phosphomolybdate par double précipitation** (G. Chesneau, *Rev. Métal.*, **5**, 237; 1908). — On doit opérer sur des prises d'essais de 1 gr. pour les fers, aciers et fontes pures, et sur 0,5 gr. à 0,2 gr. pour les fontes phosphoreuses, de façon à n'avoir jamais plus de 5 à 6 mgr. de phosphore à précipiter. Au-dessus, le pr. est trop abondant pour pouvoir être lavé sur petit filtre; la pesée sous forme de pyromolybdate en capsule tarée (très préférable à la pesée du phosphomolybdate jaune desséché à 105°, qui est très hygroscopique), donne d'ailleurs des résultats encore précis avec des poids de quelques mgr.

Attaquer à froid par 20 cmc. d'a. nitrique (d = 1,20) en capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir renversé. L'effervescence finie, chauffer doucement pour compléter l'attaque, et laver l'entonnoir avec un peu d'eau qu'on recueille dans la capsule. Ajouter 2 cmc. *exactement mesurés* d'a. sulfurique concentré, puis évaporer doucement au bain de sable, en écrasant avec une baguette de verre les grumeaux blanc-jaunâtre qui se forment. Dès qu'il se dégage des fumées blanches d'a. sulfurique, porter à l'étuve à 125° pendant 1 h. au moins pour insolubiliser la silice.

On redissout ensuite par 50 cmc. d'eau chaude, écrase les grumeaux avec la baguette de verre, et lorsque toute la matière blanc-jaunâtre du sulfate ferrique est dissoute, en réchauffant au besoin le liq., on laisse refroidir, jette sur un petit filtre ordinaire et lave le résidu de SiO^2 et de C avec de l'*eau froide* (l'eau chaude hydrolyserait le sel ferrique et laisserait sur le filtre du sel basique de fer insol. pouvant retenir du phosphore). Le filtrat est recueilli dans une fiole de 200 cmc. environ.

On ajoute alors dans le filtrat 1 gr. d'a. chromique cristallisé pur, et concentre à l'ébullition calme jusqu'à 20 cmc. environ : on détruit ainsi le carbone dissous et ramène à l'état ortho. l'a. pyrophosphorique produit pendant la dessiccation. On additionne le liq. chaud de 5 gr. de nitrate d'amm. cristallisé pur, puis de 50 cmc. de R. molybdique (à 50 gr. de molydate d'amm., 50 cmc. d'amm. et 500 cmc. d'a. nitrique de d = 1,20 par lit.) fraîchement préparé (104 *d*).

On place alors la fiole, recouverte par un verre de montre, soit sur un B. M. chauffé modérément, soit dans une étuve à air réglée à 80-85°, en agitant tous les 1/4 d'h.

et en veillant à ce que la temp. du liq. suivie au thermomètre, se maintienne entre 65° et 70°. Au bout de 1 h. 1/2, la pr. du phosphomolybdate est totale et l'on retire le vase, qu'on laisse complètement refroidir.

On décante le liq. surnageant le pr. sur un petit filtre ordinaire et lave le pr. par décantation, en laissant le plus possible du pr. dans la fiole, avec de l'eau additionnée de 5 p. 100 de R. molybdique, jusqu'à ce que le filtrat ne colore plus que faiblement le sulfocyanure : 3 ou 4 lavages suffisent en général.

On place alors l'entonnoir sur la fiole où s'est faite la pr. et qui contient encore la majeure partie du pr.; on verse sur le filtre 5 cmc. d'eau bouillante pour enlever l'a. nitrique, puis lave en plusieurs fois avec 50 cmc. (mesurés) d'un mélange chaud de 1 vol. d'ammoniaque concentrée pour 3 vol. d'eau : l'amm. dissout le phosphomolybdate sur le filtre et dans la fiole, qu'on réchauffe au besoin quelques instants pour bien redissoudre le phosphomolybdate adhérant aux parois. Il reste sur le filtre un peu d'hydrate ferrique pouvant retenir des traces d'a. phosphorique, et le liq. amm. de la fiole peut contenir aussi quelques flocons d'hydrate ferrique.

On laisse refroidir le liq., puis on sature peu à peu l'amm. par de l'a. azotique concentré (quadrihydraté) versé goutte à goutte en évitant que la temp. du liq. dépasse 40° et refroidissant au besoin sous un jet d'eau, jusqu'à ce que le liq. rougisse nettement un papier bleu de tournesol (il faut environ 12 cmc. d'a. nitrique pour saturer l'amm. employé). On arrose alors le filtre replacé sur la fiole avec un peu d'a. azotique dilué (5 cmc. d'acide au 1/5) de façon à redissoudre le pr. d'hydrate ferrique. On attend environ 1/4 d'h. pour laisser déposer le pr. de phosphomolybdate, puis on verse sur le filtre 15 cmc. de R. molybdique qu'on reçoit dans la fiole : on place celle-ci pendant 2 h. dans une étuve réglée à 40° pour compléter la pr. du phophomolybdate, retire alors le vase de l'étuve et laisse complètement refroidir.

Il ne faut pas laisser écouler plus de 24 h. entre les deux précipitations, sans quoi il pourrait se produire du tétramolybdate d'amm. dans le 1er pr.

En opérant ainsi, le phosphomolybdate de 2e pr., reformé dans une eau-mère ne contenant que du nitrate acide d'amm. a une composition bien constante, indépendante de la concentration en phosphore ; il n'y a que la très faible qté de phosphomolybdate restée en sol. après réacidification de la liq. ammoniacale, et reprécipitée par les 15 cmc. de R. molybdique, qui pourrait présenter des variations, mais l'expérience prouve que ces variations n'influent pas sur le coefficient à employer, même pour des poids très faibles de phosphomolybdate précipité.

Le phosphomolybdate de 2e pr. est recueilli dès que l'eau-mère est refroidie, sur un petit filtre de 8 cm. de diamètre (filtre Schleicher dur n° 602) qu'on lave à l'eau pure (vérifier qu'elle est sans action sur les papiers rouge et bleu de tournesol), d'abord trois fois par décantation, puis 6 fois sur filtre, en recueillant l'eau de lavage à part pour y récupérer sur un second filtre comme on l'a indiqué déjà (104 *d*) le peu de phosphomolybdate passé par capillarité.

Au cours de la filtration, on doit s'assurer de la pureté du pr. en prélevant une goutte du liq. tenant celui-ci en suspension, et vérifier au microscope, avec un grossissement de 500 D, que ses cristallites sont bien conformes au type II de la fig. 69 (104 *d*) et qu'il ne contient pas d'aiguilles incolores de tétramolybdate.

On dissout dans de l'eau ammoniacale chaude (s'assurer que l'amm. employé s'évapore bien sans résidu fixe) le pr. de phosphomolybdate sur le (ou les) filtres où on l'a recueilli, enlève de même de la fiole après rinçage soigné le peu de pr. qui a pu y rester adhérent, reçoit la sol. amm. dans une capsule de platine tarée où on l'évapore à sec et calcine à 450° (104 *d*). La capsule est refroidie dans un exsiccateur et pesée au sortir de celui-ci sans qu'il soit besoin de la recouvrir : le poids de pyromolybdate multiplié par 1,69 p. 100 représente le phosphore de la prise d'essai.

Si la première précipitation avait eu lieu à une temp. trop élevée, le phosphomolybdate de 2e pr. contiendrait du molybdate acide d'amm. facile à reconnaître au microscope et dont on pourrait tenir compte en abaissant de quelques centièmes le coefficient précédent en se guidant d'après les courbes de la fig. 68, si l'on ne pouvait recommencer l'essai.

En suivant strictement les indications précédentes, on peut compter sur une exac-

titude d'au moins 3 p. 100 de la teneur cherchée pour les poids de pyromolybdate $>$ 25 mgr. (teneurs supérieures à 0,04 p. 100 pour 1 gr. de fer). Pour les poids inférieurs, l'exactitude est naturellement moindre à cause de la solubilité du phosphomolybdate dans l'eau pure, et l'erreur peut être de 10 à 20 p. 100 de la teneur (et même plus pour des teneurs très faibles), soit de 0,005 p. 100 en valeur absolue pour des teneurs comprises entre 0,05 et 0,025 p. 100 : cette approximation est très suffisante en pratique. On ne pourrait l'augmenter pour des métaux très purs qu'en opérant sur des poids beaucoup plus forts et augmentant proportionnellement la qté de R. molybdique et de nitrate d'amm. pour la 1re pr.; mais dans ce cas, il est plus simple d'opérer comme on le verra plus loin, soit pour le dosage du phosphore en se servant des sels cuivriques (224 *c*). soit pour le dosage simultané de l'arsenic et du P (224 *b*), en partant de prises d'essai de 10 gr.

Nota. — Pour des pr. pesant moins de 10 mmgr. on peut les évaluer colorimétriquement de la façon suivante : on dissout sur filtre le phosphomolybdate de 2e pr. par une sol. acide de chlorure stanneux qui donne une belle liqueur bleue due à un oxyde inférieur à MoO^3 et l'on compare la teinte bleue obtenue à celle que donnent des poids connus de phosphomolybdate traités de même, en se servant de tubes Eggertz pour égaliser les teintes de l'essai et du titre le plus voisin.

b) **Méthode volumétrique de Pittsburgh.** — On peut remplacer la pesée du pr. de phosphomolybdate par un dosage acidimétrique de l'a. molybdique contenu dans le précipité, au moyen de la soude titrée avec la phénolphtaléine pour indicateur : cette méthode, plus rapide que la pesée du phosphomolybdate, est habituellement employée dans les laboratoires industriels pour les métaux assez phosphoreux.

Le filtre encore humide sur lequel on a recueilli et lavé le pr. de phosphomolybdate, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient bien neutres au tournesol, est placé dans un vase cylindrique; on y verse 25 cmc. de sol. de soude titrée et l'on malaxe avec une baguette de verre pour bien dissoudre le phosphomolybdate.

On ajoute une goutte de phtaléine (sol. à 4 gr. dans 100 cmc. d'alcool à 90°); si le liq. ne se colore pas immédiatement en rose, il faut ajouter un excès mesuré de soude titrée. On verse ensuite jusqu'à décoloration exacte une sol. d'a. azotique titré, correspondant cmc. à cmc. à celle de soude, et d'après la différence des vol. versés des deux liq., on en conclut la teneur en phosphore.

On prépare les sol. titrées de soude et d'a. azotique comme il suit : on fait une sol. de soude à environ 8 gr. par litre, on égalise une sol. azotique par rapport à celle-ci, puis on prend un poids de phosphomolybdate correspondant à un poids déterminé de phosphore (1 mgr. p. e.). On traite ce phosphomolybdate par 10 cmc. de la sol. de soude, ajoute 1 goutte de phtaléine, et verse l'a. azotique jusqu'à décoloration exacte : soit n le nombre de cmc. versés; $10-n$ correspondent à 1 mmg. de phosphore.

Les résultats sont exacts si le pr. de phosphomolybdate de l'essai est complet et pur, condition qui n'est généralement pas réalisée dans les méthodes rapides de dosage du phosphore employées dans les usines pour contrôler la marche des opérations sidérurgiques, où l'on n'insolubilise pas la silice et précipite en liq. un peu HCl par des qtés insuffisantes de R. molybdique (p. e. celle donnée par Wencélius dans ses « Méthodes d'analyse des Laboratoires d'aciéries Thomas », p. 53; Béranger, éd.).

c. **Dosage du phosphore avec attaque aux sels cuivriques.** — Le résidu de l'attaque par $2(KCl),CuCl^2$ faite d'après la méthode de A. Carnot et E. Goutal (220 *a* 2°) pour le dosage du carbone, contient à l'état de phosphure de fer tout le phosphore, qu'on peut y doser ainsi (*Ann. Min.*, *loc. cit.*) : traiter le résidu, après lavage à l'eau pure, par 5 cmc. d'NO^3H brômé, filtrer pour séparer le carbone, faire bouillir avec 1 gr. de CrO^3, saturer par l'amm. et refiltrer pour séparer SiO^2, acidifier par NO^3H

et précipiter le phosphore par 50 cmc. de R. molybdique, en opérant comme il a été dit au phosphore (104 *d*), la liqueur ne contenant plus de fer qui a été éliminé par le sel cuivrique.

224. — Dosage de l'arsenic.

L'arsenic est moins abondant que le phosphore dans les produits sidérurgiques et on ne cherche généralement pas à le doser, son état habituel dans les métaux recuits ne le rendant pas très nuisible (218 5°) et on compte comme phosphore le peu d'As qui est entraîné dans le phosphomolybdate. Cependant dans certains cas spéciaux, et notamment dans les métaux non recuits, il est nécessaire de le rechercher quant[t] : on peut le faire soit en dosant As seul, soit en dosant simultanément As et P.

a) **Dosage de l'arsenic seul** (Méthode de Lundin et Blayr). — Comme As est toujours en faible qté, on opère sur un fort poids.

On attaque 10 gr. par NO^3H, de d = 1,2, dans une fiole; on verse ensuite dans une capsule de porcelaine, ajoute 50 cmc. d'SO^4H^2 et évapore jusqu'à fumées blanches abondantes. On laisse refroidir, ajoute 50 cmc. d'eau et évapore de nouveau jusqu'à sec. On détache le résidu de sulfate ferrique et le fait passer dans une fiole A (fig. 96) de 1/2 lit., ajoute dans la fiole 15 gr. de sulfate ferreux pur en poudre fine, bouche, puis verse 150 cmc. d'HCl par le tube à entonnoir. Le bouchon porte un tube à dégagement prolongé par une pipette de 50 cmc. plongeant par la pointe dans 300 cmc. d'eau.

On chauffe graduellement le liq. avec un bec Bunsen jusqu'à ébullition qu'on maintient jusqu'à ce que le haut de la pipette soit chaud ; à ce moment, tout l'arsenic est passé à l'état d'$AsCl^3$ volatil dans l'eau du vase C, suivant la réaction :

$$As^2O^5 + 10HCl + 4FeCl^2 =$$
$$= 2AsCl^3 + 2Fe^2Cl^6 + 5\ H^2O,$$

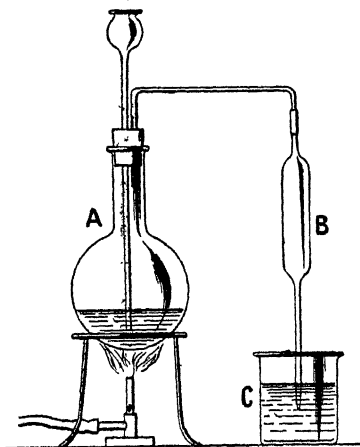
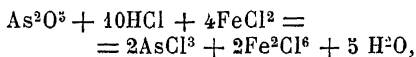



Fig. 96.

et dans l'eau $AsCl^3$ reforme de l'As^2O^3. Dans cette sol. on précipite As par H^2S ou bien on le titre volumétriquement à l'iode.

b) ***Dosage simultané de l'arsenic et du phosphore.*** — On attaque 5 à 10 gr. de métal par NO^3H, expulse celui-ci par SO^4H^2 et insolubilise la silice, puis reprend par l'eau et filtre, comme pour le dosage du phosphore (223 *a*).

Dans la sol. étendue et chauffée à 70°, on fait passer un courant d'SO^2 pour ramener As^2O^5 au minimum, chauffe pour chasser SO^2, puis quand il n'y a plus d'odeur d'SO^2, on fait arriver H^2S qui précipite As, avec les métaux des deux premiers groupes, s'il y en a (Cu, p. e.). On reçoit le pr. sur filtre, lave à l'eau chaude et dose As dans le pr. par les méthodes ordinaires (p. e. digestion du pr. dans le carbonate d'amm. qui dissout As^2S^3 seul, puis reprécipitation d'As^2S^3 par HCl, etc.).

Le filtrat qui contient tout le fer à l'état ferreux et P^2O^5 est chauffé pour expulser H^2S; on ajoute 0gr,5 de Fe^2Cl^6 pur (parfaitement exempt de P), puis neutralise presque par NH^3, ajoute un excès d'acétate d'amm. et fait bouillir : tout le P^2O^5 passe dans le pr. ferrique avec les métaux précipitables par NH^3 en liq. acétique (Al, Cr), et l'on dose P dans ce pr. soit par la méthode au citrate, s'il s'agit d'une

fonte phosphoreuse, soit sous forme de phosphomolybdate après redissolution dans NO^3H dilué, s'il s'agit d'un métal peu phosphoreux.

225. — Dosage du manganèse.

Tous les produits sidérurgiques en contiennent plus ou moins : les fers, des traces seulement (moins de 0,3 p. 100) ; les aciers ordinaires, de 0,2 à 1,0 p. 100 ; les aciers spéciaux, jusqu'à 10 p. 100 et même plus. Les fontes ordinaires renferment jusqu'à 2 ou 3 p. 100 de Mn ; les fontes manganésées de 3 à 6 p. 100 ; les spiegels, de 6 à 25 p. 100 ; au-dessus de cette teneur, le métal constitue les ferromanganèses pouvant tenir jusqu'à 85 p. 100 de Mn. On produit des silico-spiegels contenant 10 p. 100 de Si, avec 10 à 20 p. 100 de Mn.

La méthode d'analyse à employer dépend de la teneur en Mn : pour les teneurs supérieures à 3 p. 100, on emploie soit les méthodes pondérales, soit la méthode volumétrique de Volhardt ; pour les teneurs comprises entre 3 et 1 p. 100, la méthode Volhardt ; pour les teneurs inférieures à 1 p. 100, celle-ci donnerait des résultats incertains et l'on doit alors employer une méthode colorimétrique.

a. **Dosage pondéral** (teneur en Mn $>$ 3 p. 100). — On attaque $0^{gr},5$ à 5 gr. de métal, suivant la teneur, par 50 cmc. d'a. azotique de d = 1,2 ; l'action vive finie, on ajoute 10 cmc. d'HCl et évapore à sec, reprend par HCl et dose ensuite le Mn dans la liq. par la méthode des acétates comme dans un minerai de manganèse (204 *b*).

Avec les silico-spiegels, il faut filtrer nécessairement la silice avant d'appliquer la méthode des acétates, et fondre SiO^2, après pesée, avec CO^3Na^2 pour voir si elle ne retient pas de Mn.

b. **Dosage volumétrique par la méthode Volhardt** (teneur en Mn $>$ 1 p. 100). — On attaque $0^{gr},25$ à 2 gr., suivant la teneur, par 25 cmc. d'a. nitrique de d = 1,2 ; l'action vive finie, on ajoute 10 cmc. d'HCl et 1 gr. de ClO^3K, pour bien peroxyder le fer et détruire le carbone, évapore à sec, reprend par 10 cmc. d'HCl, verse sans filtrer dans un ballon de 1 lit., neutralise presque par CO^3Na^2, ajoute 1/2 lit. d'eau bouillante, puis 10 gr. de ZnO et titre le Mn par la méthode Volhardt (203 *a*) avec une sol. fraîche de caméléon, à $1^{gr},837$ de MnO^4K pur cristallisé par lit., dont 1 cmc. correspond, avec le coefficient pratique 0,307 à $0^{gr},001$ de manganèse métal.

c. **Dosage colorimétrique** (teneur en Mn $<$ 1 p. 100). — Plusieurs procédés ont été proposés, tous basés sur la transformation de Mn en a. permanganique ou en sel manganique, dont la couleur permet d'apprécier la teneur par comparaison avec un échantillon de teneur connue, traité de même.

Le procédé le plus usité actuellement est le procédé Léopold Schneider, au tétraoxyde de bismuth, qui est le plus précis et le plus rapide, mais exige un réactif coûteux. Lorsqu'on a un grand nombre

d'essais à faire simultanément, on emploie aussi la méthode Osmond, au bioxyde de plomb, moins coûteux que Bi^2O^4, mais qui, pour donner des résultats précis, exige la préparation d'un grand nombre de types.

1° Méthode L. Schneider. — Elle est fondée sur ce que Mn en sol. azotique, traitée à froid par Bi^2O^4, se transforme en a. permanganique dont la teneur peut être appréciée colorimétriquement, ou volumétriquement (procédé mixte).

On dissout 1 gr. de métal dans un petit ballon de 150 cmc. par 20 cmc. d'a. azotique de d = 1,2, fait bouillir jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses, laisse refroidir, ajoute 25 cmc. d'a. azotique de d = 1,2 et agite *à froid* avec 3 gr. de Bi^2O^4. Au bout de 15 min. environ, pendant lesquelles il se dégage de l'ozone, tout le Mn est transformé en MnO^4H, et le liq. devient rouge (le fer est assez dilué pour ne pas modifier la couleur). On filtre sur amiante et lave à l'eau pure jusqu'à ce qu'elle passe incolore; on dose alors soit colorimétriquement, soit volumétriquement.

Colorimétriquement : on étend à 100 cmc., place le liq. dans l'éprouvette d'un colorimètre, ou en tube Eggertz, et compare la teinte obtenue avec celle fournie par un traitement identique d'une qté déterminée d'acier à teneur en Mn connue.

Volumétriquement : on verse dans la liq. de l'eau oxygénée étendue au 1/2, jusqu'à décoloration exacte, et l'on titre cette eau oxygénée par un acier à teneur connue, traité de même. Le titre de H^2O^2 variant vite, il faut le reprendre avant chaque série d'essais.

2° Méthode Osmond (*Bull. Soc. Chim.*, **43**, 66 ; 1885). — Elle est basée sur le fait suivant : si à la sol. nitrique des chlorures de Fe et Mn on ajoute à froid un grand excès de métaphosphate de sodium, on obtient une sol. incolore (le pr. formé d'abord se redissout dans un excès de R.) et si l'on ajoute PbO^2, le sel ferrique n'éprouve aucune modification et reste à peu près incolore, tandis que le métaphosphate manganeux se transforme en sel manganique (sel de Mn^2O^3) de couleur rose, moins coloré que le caméléon, mais beaucoup plus stable que celui-ci en présence de NO^3H, en sorte qu'il peut être filtré sur papier et conservé plusieurs jours à l'air libre sans changement de teinte. On opère comme il suit :

On attaque en petite fiole conique 0gr,25 de métal en copeaux par un peu d'HCl, évapore à sec au B. M., redissout à froid dans 3 à 4 cmc. d'NO^3H au demi, verse *d'un seul coup* 30 cmc. d'une sol. froide à 12 p. 100 de métaphosphate de soude, et ajoute par petites portions 2 à 3 gr. de PbO^2, en agitant chaque fois, jusqu'à ce que l'on sente une faible odeur de chlore : on étend aussitôt à 50 cmc. dans une éprouvette graduée et jette rapidement le liq. sur petit filtre double, en recueillant le filtrat dans un verre cylindrique (verre de Bohême blanc) bien calibré, de 40 mm. de diamètre et 70 mm. de hauteur. On le compare à des verres identiques contenant 50 cmc. de liq. préparées de même avec des teneurs connues de Mn, de façon à former, de millième en millième, une gamme allant de 0,1 à 1,5 p. 100; on intercale l'essai et apprécie les teintes devant une glace dépolie éclairée par la lumière diffuse (on ne doit pas chercher à égaliser par dilution la teinte de l'essai avec le type plus clair le plus voisin, le vol. de l'essai étant un peu variable à cause du liq. retenu par les filtres).

Si la couleur de l'essai est un peu jaunâtre, c'est qu'on a laissé trop longtemps

en contact avec PbO^2 : il s'est alors formé un peu de $PbCl^4$; cette teinte se dissipe d'ailleurs au bout de quelques heures. Il est préférable de comparer les types et les essais le lendemain de leur préparation : les teintes baissent un peu en 24 h., puis se conservent bien pendant huit jours en recouvrant les vases d'un verre de montre.

Les types se préparent ainsi : on attaque par HCl 0gr.0694 de Mn^3O^4 pur — ou un poids équivalent de tout autre composé pur de Mn — qui correspondent à 0gr,050 de métal. On achève comme ci-dessus, en employant 10 cmc. d'NO^3H, 100 cmc. de métaphosphate et 15 gr. de PbO^2; on étend à 500 cmc. et filtre : chaque cmc. de la liq. contient 0mgr,1 de Mn. On fait les vases-types en étendant à 50 cmc. avec de l'eau pure des vol. de cette liq. déterminés de façon que chaque vase contienne respectivement la qté de Mn correspondant à 0gr,25 de fer tenant 0,1 — 0,2, — 0,3, etc., jusqu'à 1,5 p. 100 de Mn (0gr,25 de fer à 0,1 p. 100 de Mn correspondent à 0mgr,25 de Mn, soit 2cmc,5 de la liq. précédente).

Si l'on a affaire à des métaux très pauvres en Mn, on part de 0gr,5 de métal en opérant avec des sol. de métaphosphate à 20 p. 100.

3° ***Méthode au persulfate*** (procédé de Proctor Smith). — Nous citerons encore le principe d'une méthode au persulfate d'amm. (cf. *Rev. Métal.* 5 *bis*, 712 ; 1908) qui commence à être assez employée : on dissout 0gr,2 de métal dans 20 cmc. d'a. nitrique de d = 1,1, chauffe jusqu'à disparition de vapeurs rutilantes, ajoute 10 cmc. de liq. décime d'argent, puis 1 à 2 cmc. d'une sol. saturée à froid de persulfate d'amm. et fait bouillir 5 à 8 min. jusqu'à disparition de bulles d'oxygène, étend aussitôt avec 250 à 300 cmc. d'eau froide, et titre aussitôt le permanganate formé avec de l'arsénite de soude. La présence de 1 à 2,5 p. 100 de Ni et 1 p. 100 de Cr n'influe pas sur l'exactitude des résultats.

226. Dosage de l'azote.

D'après les recherches de H. Braune (*Rev. Métal.* 2, 497 ; 1905), la fragilité des fers et aciers serait souvent due à la présence d'azoture de fer dissous dans la ferrite. Le dosage de l'azote, qui présenterait dans cette théorie une grande importance, se fait en attaquant le métal par HCl, ce qui donne avec l'azoture du NH^4Cl restant en sol. avec $FeCl^2$. On fait ensuite le dosage d'NH^3 par la méthode de Schlœsing (95 *b* 2°) en le dégageant par la chaux ou la magnésie, et titrant la sol. obtenue par SO^4H^2 centinormal. Il est nécessaire de faire un essai à blanc sur tous les réactifs employés. D'après de Osa (P. V. de l'Ass. pour l'Essai des matériaux de constr. ; juin 1908) une partie de l'azote (3 à 29 p. 100) est convertie en composés autres que NH^3 et échappe à ce dosage.

Les teneurs en azote les plus élevées atteignent rarement 0,07 p. 100 ; celles de 0,03 à 0,04 sont assez fréquentes.

227. Dosage de CO, CO^2 et des hydrocarbures.

Ces gaz peuvent être dosés par la méthode de E. Goutal (*Rev. Métal.*, 7, 6 ; 1910) basée sur leur dégagement par l'attaque au 2(KCl), $CuCl^2$ dans un app. semblable à celui du dosage du carbone total (220 *b* 2°) mais traversé par un courant d'azote complètement débarrassé d'oxygène et de produits carbonés par passage dans un tube de porcelaine vernissée garni d'oxyde et de tournure de cuivre et chauffé au rouge, puis dans deux flacons laveurs à hydrosulfite de Na frais, et enfin dans deux flacons à potasse et eau de baryte.

Les gaz sortant du réfrigérant ascendant traversent un barboteur à eau de baryte où CO^2 est absorbé, puis un tube à SO^4H^2 bromé pour absorber les hydrocarbures, des tubes à KOH et ponce sulfurique pour arrêter Br et l'humidité, enfin un tube à acide iodique chauffé à 75° au B. M. pour absorber CO, et un barbotteur à chloroforme pour absorber l'iode dégagé.

On opère sur 10 gr. d'acier en limaille ou en copeaux, avec 500 cmc. d'une sol.

de 2KCl, $CuCl^2$ à 40 p. 100 et quelques gouttes d'HCl pur. On chauffe d'abord à 40°, en agitant souvent, jusqu'à dissol. complète du Cu pr. (2 h. environ) puis on porte progressivement à l'ébullition qu'on maintient 1/2 h.

Les hydrocarbures (ou autres composés non encore définis) s'obtiennent par différence entre le dosage du C total dégagé à l'état gazeux et la somme de carbone des $CO + CO^2$ ainsi dosés.

III. — DOSAGE DES ÉLÉMENTS EXCEPTIONNELS

228. Préparation du dosage.

Dans beaucoup de cas, le dosage des éléments exceptionnels est facilité si l'on peut se débarrasser tout d'abord de presque tout le fer : il ne reste alors qu'à séparer les éléments dans des conditions où l'on n'a plus à craindre d'entraînement de l'élément cherché par la masse prépondérante du fer. On peut préparer ainsi le dosage des éléments exceptionnels soit par la méthode de A Carnot aux sels cuivriques, d'une application restreinte, soit par la méthode de J. Rothe à l'éther, d'un emploi beaucoup plus général.

a. **Préparation du dosage par attaque aux sels cuivriques**. — En opérant comme nous l'avons indiqué pour le dosage du carbone total (220 *b* 3°), on laisse dans le résidu non seulement les métalloïdes, C, Si, P et S, mais encore le chrome, le tungstène et le titane qui peuvent y être recherchés et dosés. Cette méthode ne peut servir au dosage des autres éléments qui passent en solution.

b. **Préparation du dosage par la méthode de Rothe à l'éther.** — Cette méthode est basée sur ce fait qu'une sol. chlorhydrique aqueuse de Fe^2Cl^6, agitée avec de l'éther, cède à celui-ci la presque totalité de Fe^2Cl^6, tandis que les sol. HCl aqueuses des chlorures de Mn, Cu, Ni, Co, Cr, Al et V ne cèdent pas trace de ces éléments à l'éther : cette différence tient à la formation d'une combinaison spéciale de l'éther avec 1 mol. de Fe^2Cl^6 et 2 mol. d'HCl. Le molybdène a la même propriété et suit le fer (A.A. Blair). Il suffit donc, après avoir agité avec de l'éther la sol. HCl d'un acier où le fer a été amené au maximum, de séparer les deux liq. avec un appareil approprié, pour pouvoir rassembler dans la sol. aqueuse la plupart des éléments exceptionnels avec une qté minime de fer.

L'app. proposé par A. Carnot permet d'effectuer très simplement cette séparation. Il comprend (fig. 97) :

Un récipient cylindrique A de 200 cmc. de capacité (35 mm. de diamètre et 200 mm. de hauteur) ;

Une boule B de 100 cmc. avec 2 traits de jauge, l'un *m*, à 60 cmc. au-dessus du robinet C, l'autre *n*, à 100 cmc. au-dessus du même robinet ;

Deux robinets simples, C, D.

L'opération se conduit ainsi : on dissout 5 gr. du métal par 40 cmc. d'HCl en capsule de platine ou de porcelaine, évapore à sec et maintient 1 h. à l'étuve à 120° pour insolubiliser SiO^2. On reprend par 20 cmc. d'HCl concentré, chauffe jusqu'à redissolution des chlorures, ajoute 50 cmc. d'eau chaude et filtre. On peroxyde le fer par un courant de Cl ou par 2 ou 3 cmc. d'a. nitrique concentré ajouté goutte à goutte à l'ébullition (la fin de la peroxydation par NO^3H se reconnaît au changement de couleur de la sol. qui passe du brun au rouge), puis on évapore en capsule de porcelaine sur B. M. jusqu'à consistance sirupeuse (10 à 15 cmc).

Fig. 97.

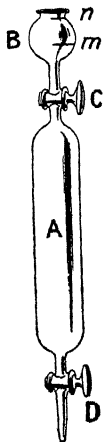
On remplit le tube A de vapeurs d'éther en y introduisant quelques gouttes d'éther par le robinet C ouvert, puis le refermant, après quoi on ouvre et referme rapidement le robinet D : dans ces conditions, les liq. mis en B descendent facilement dans A.

On verse alors la sol. HCl refroidie dans la boule B, rince à plusieurs reprises la capsule avec de l'a. chlorhydrique de d = 1,124 (16° Baumé, soit HCl concentre du commerce à 22° additionné d'un 1/2 vol. d'eau) et complète avec cet acide le vol. jusqu'au trait *m* : la sol. est alors dans les meilleures conditions pour donner l'épuisement maximum du fer par l'éther.

On ouvre C ; la liq. s'écoule rapidement dans le récipient A. On ferme C, verse dans B de l'éther jusqu'au trait *n*, plonge tout l'app. dans l'eau froide, et ouvre avec précaution C, de façon que l'éther coule doucement et se superpose à la sol. HCl sans élévation sensible de temp. On mélange alors graduellement les liq. en les faisant tournoyer, puis couchant l'app. horizontalement dans l'eau, et redressant l'app. en ouvrant alors C pour évacuer les vapeurs d'éther. Celui-ci bouillant à 35°, tout échauffement brusque pourrait faire éclater l'appareil.

Quand il n'y a plus d'échauffement sensible, on agite fortement et laisse reposer ; il se forme deux couches distinctes, la supérieure, vert foncé, éthérée contenant Fe^2Cl^6, avec seulement Mo et des traces des autres métaux, l'inférieure, aqueuse, contenant les chlorures de ceux-ci avec seulement 1 p. 100 environ du fer. On place au-dessous de l'app. une capsule de porcelaine, fait écouler le liq. aqueux, en refermant le robinet D dès que la sol. éthérée arrive à son niveau, et lave le bout du tube avec un peu d'eau.

On pourrait éliminer complètement le fer de la sol. aqueuse par une seconde concentration à sirop, suivie d'un autre traitement à l'éther, mais une seule opération suffit en général.

On peut évidemment remplacer l'app. Carnot par un entonnoir à robinet (entonnoir à brome (p. c.) en mesurant avec un vase gradué les vol. d'éther à introduire.

229. Dosage du titane.

Le titane ne se rencontre en général qu'accidentellement dans les produits sidérurgiques, toujours en faible qté ; cependant on commence à introduire quelquefois du titane intentionnellement dans certains produits spéciaux. Il est souvent associé à W, P et As.

Son dosage s'effectue comme dans un minerai de fer, sur le produit de l'attaque d'un poids plus ou moins fort par l'E. R, avec addition d'a. sulfurique étendu, et évaporation jusqu'à fumées blanches. On reprend par l'a. sulfurique, filtre la silice

qu'on calcine, et par HF, additionné de quelques gouttes d'a. sulfurique, on a un résidu pouvant contenir TiO^2, qu'on fond au bisulfate, etc. et rajoute au filtrat. On précipite TiO^2 par l'hypo., reprend le pr. qui peut contenir Al^2O^3, P, etc. par une fusion au bisulfate, et dose Ti colorimétriquement comme dans l'analyse des minerais de fer à éléments exceptionnels (215 *d*).

Le dosage du P dans les ferro-titanes présente quelques difficultés à cause de l'entraînement de P^2O^5 dans TiO^2. Pour arriver à les séparer, on attaque au R. V. pendant 1 h. en creuset de platine, 1 p. de métal en poudre très fine avec 4 p. de CO^3NaK et 1 p. de nitre, et reprend par l'eau bouillante : Ti reste insol. avec Fe^2O^3 sous forme de titanate de K, et P passe en sol. avec SiO^2, Al^2O^3, WO^3, etc., où l'on fait les séparations habituelles.

230. Dosage du tungstène.

Les aciers au tungstène contiennent jusqu'à 10 p. 100 de W, les ferro-tungstènes jusqu'à 33 p. 100.

On reconnaît qualit[t] la présence de W de la façon suivante. On attaque le métal en poudre fine par du bisulfate de K, additionné d'un peu de SO^4H^2, porte au R. S., reprend par SO^4H^2 concentré de façon que la masse chauffée reste liquide, et essaye les colorations avec le phénol, le zinc, etc. (142 *c*).

Le dosage du tungstène se fait ainsi :

a. **Aciers au tungstène** (faibles teneurs en W). — 1° On peut faire un dosage rapide du W en grillant 1 gr. de métal en poudre très fine en capsule de platine pour oxyder le W, puis fondant avec 3 gr. de CO^3Na^2, au rouge 1/4 d'h. ; on reprend par l'eau et filtre, puis dans le filtrat bouillant précipite WO^3 par HCl, évapore à sec au B. M. et reprend par HCl dilué qui laisse WO^3 insol. qu'on calcine et pèse, puis traite par HFl + SO^4H^2 pour volatiliser SiO^2, et repèse.

On vérifie qu'il ne reste plus de WO^3 dans la liqueur HCl, en ajoutant quelques grenailles de zinc qui donnent une coloration bleue avec WO^3.

2° Méthode de Blayr et Gibbs. — Plus précise que la précédente, surtout s'il y a TiO^2 qui reste en partie avec WO^3. On attaque par NO^3H ($d = 1,20$) évapore à sec, reprend par HCl et l'eau bouillante, fait bouillir quelques min. et recueille sur filtre la partie insol. qu'on lave à l'eau chaude un peu HCl. On sèche le résidu contenant WO^3, SiO^2, TiO^2, etc... calcine en creuset de Pt puis humecte d'HF et de quelques gouttes de SO^4H^2, et évapore à sec (recommencer 2 fois) pour expulser SiO^2.

Le résidu ne contient que WO^3, Fe^2O^3, et TiO^2 s'il y en a.

S'il y a TiO^2, on opère sur ce résidu par fusion au CO^3NaK + nitre comme ci-dessus (229). S'il n'y a pas de TiO^2, on traite par 10 p. de $CO^3(K,Na)$ au R. S. 1/2 h., reprend par l'eau, filtre et lave le résidu (Fe^2O^3) avec de l'eau à azotate d'amm.

Dans les deux cas, on neutralise presque la solution alcaline de tungstate par NO^3H, chauffe pour dégager CO^2, laisse refroidir, achève de neutraliser par NO^3H en léger excès, verse une sol. d'azotate mercureux (avec HgO en suspension pour saturer l'acide libre) et achève le dosage de WO^3 comme on l'a vu au tungstène (143).

b. **Ferro-tungstènes.** — Les ferro-tungstènes sont insol. dans les acides, mais en poudre fine ils sont attaqués par le peroxyde de sodium aussi fac[t] que les ferrochromes.

L'attaque se fait en capsule de fer sur 1 gr. comme pour les ferrochromes, en 10 min. Le tungstate de Na formé est dissous dans l'eau ; on filtre pour séparer les oxydes métalliques insol., fait bouillir pour décomposer l'H^2O^2 produite, neutralise exactement par NO^3H et précipite par l'azotate mercureux.

Les résultats sont très exacts avec des teneurs élevées ; la méthode ne peut s'employer avec de faibles teneurs qu'après concentration par les sels cuivriques.

Dans ces analyses, on doit toujours contrôler après pesée la pureté de WO^3 obtenu par HF pour vérifier s'il ne contient pas de SiO^2.

231. Dosage du molybdène.

L'introduction systématique du molybdène dans les aciers, notamment dans les aciers chromés, commence à être pratiquée, à cause des qualités de dureté que Mo leur communique.

L'analyse des aciers au molybdène peut être faite par la méthode suivante (A. Carnot). On attaque 5 à 10 gr. par HCl, puis reprend le résidu insol. par l'E. R., et évapore le tout à sec. On reprend par HCl, filtre, traite le filtrat qui contient tout Mo par un courant de SO^2, à froid puis à chaud, expulse SO^2 par la chaleur, et traite par un courant d'H^2S qui précipite MoS^2 (147) avec Cu, As, etc. Le pr. est mis en digestion avec une sol. tiède de Na^2S qui dissout Mo et As ; les sulfosels sont traités par HCl dilué, et le pr. de MoS^2 et As^2S^3, recueilli sur filtre taré, desséché et pesé, est chauffé au R. S. en creuset de Rose avec courant d'H : As se volatilise et il reste MoS^2 qu'on pèse.

232. Dosage du vanadium.

On trouve quelquefois des traces de Va dans les fontes (minerais vanadifères du Creusot). On fabrique des ferrovanadiums à forte teneur en vanadium (jusqu'à 25 p. 100).

a. ***Recherche qualitative*** (A. Carnot). — On attaque 5 gr. de copeaux par 50 cc. d'NO^3H ($d = 1,20$) en capsule de porcelaine, évapore à sec, calcine, pulvérise la masse avec 30 gr. de CO^3Na^2 et 3 gr. de nitre ; on fond le tout dans un grand creuset de platine 1/2 h. au rouge, laisse refroidir, en inclinant circulairement le creuset pour avoir une grande surface, épuise par l'eau chaude, filtre : Fe^2O^3 reste insol., et l'on a une sol. de vanadate, chromate, manganate, etc... alcalin.

On acidifie par HCl, rend fortement amm., sature de H^2S, porte à l'ébullition et laisse reposer : s'il y a V, la liq. éclaircie est colorée en rouge par suite de la présence de sulfovanadate doué d'un grand pouvoir colorant.

b. ***Dosage quantitatif.*** — 1° Cette liq. rouge peut servir au dosage du Va, en la saturant par de l'a. acétique étendu qui décompose le sulfosel ; on laisse reposer 24 h. en fiole bouchée, lave sur filtre avec de l'eau acétique le pr. de sulfure de V qu'on sèche et calcine au rouge naissant pour V^2O^5, qu'on pèse en petit creuset taré.

2° *Procédé colorimétrique d'Hélouis.* — On attaque 5 à 10 gr. par de l'E. R. (2 vol. NO^3H, 1 vol. HCl) évapore à sec, reprend par une sol. concentrée de KOH, réduit à sec, épuise par l'eau bouillante et filtre pour séparer Fe^2O^3 : V^2O^5 passe dans la liqueur avec SiO^2 et Al^2O^3 qui ne gênent pas. On sature et acidifie legèrement par NO^3H, étend à un vol. déterminé, puis prélève 10 cmc. qu'on met dans un tube à essai avec quelques gouttes d'H^2O^2 concentrée. On obtient une coloration rouge plus ou moins intense qu'on compare à des sol. préparées avec des teneurs connues de V^2O^5, acidulées d'a. nitrique et additionnées d'H^2O^2.

c. ***Ferrovanadiums.*** — Pour les ferrovanadiums, la méthode la plus précise consiste à attaquer 0,5 à 1 gr. par l'E. R., reprendre par SO^4H^2 et évaporer à fumées blanches, puis titrer V par la méthode volumétrique de Lindemann (139 *c* 1°), ou faire la séparation de Fe et V par H^2O^2 et la soude par la méthode de Wilson (140).

Pour les aciers complexes contenant avec le vanadium, Cr, Mo, etc., le mieux est de précipiter V par l'acétate de plomb en liq. acétique comme on l'indiquera plus loin (238).

233. Dosage du sodium, du calcium et du magnésium.

Le *sodium* peut exister dans certains aciers, pour l'affinage desquels on a employé du ferro-sodium. Le dosage du sodium se fait aisément en attaquant un poids assez fort (5 à 10 gr.) de métal par l'a. nitrique étendu en capsule de platine, évaporant à sec et calcinant légèrement pour décomposer le nitrate ferrique, puis dosant l'alcali dans la masse par la méthode de L. Smith comme s'il s'agissait d'un silicate, en prenant un poids du mélange $CO^3Ca + AmCl$ égal à celui du résidu ferrique.

Le *calcium* et le *magnésium* peuvent exister dans les produits sidérurgiques soit à l'état d'oxyde, soit à l'état de métal, en faibles proportions provenant des matières premières ou des parois des fours. Leur dosage se fait fac[t] par V. S. sur le résidu de la volatilisation d'un poids assez fort de métal (5 à 10 gr.) placé en nacelle de porcelaine, chauffé au rouge dans un tube en porcelaine traversé par un courant de chlore sec, qui laisse seulement les oxydes alcalino-terreux et terreux, plus ou moins transformés en chlorures et silicates, avec du graphite, un peu de Fe^2O^3, $MnCl^2$, etc. Le résidu est grillé pour éliminer le carbone, puis analysé comme un laitier (216, *a*).

234. Dosage de l'aluminium.

Les produits sidérurgiques ordinaires ne renferment que des traces d'Al provenant soit des matières premières traitées. soit de l'addition d'Al dans les bains d'acier au moment de la coulée. On fabrique aussi des produits spéciaux, ferro-aluminiums à 10 p. 100 d'Al p. e., employés comme réactifs métallurgiques. La méthode de dosage à employer dépend de la proportion relative d'Al.

a. ***Produits à faible teneur en aluminium***. — Le procédé le plus précis dans ce cas consiste à appliquer d'abord la méthode de Rothe à l'éther (228 *b*), puis dans la sol. HCl contenant Al avec des traces de fer, de précipiter Al seul à l'état de PO^4Al par la méthode de Chancel à l'hypo. en présence de phosphate alcalin (184 *b*).

On peut aussi (A. Carnot) traiter directement par la méthode de Chancel le produit de l'attaque d'un poids assez fort (5 à 10 gr.) de métal par HCl en purifiant PO^4Al de la silice et du fer entraîné. On opère ainsi : le métal est dissous par HCl en capsule de platine (éviter la porcelaine à cause de l'alumine qu'elle contient) recouverte d'une feuille de platine. On étend d'eau et fait passer le liq. dans un ballon, neutralise presque par NH^3 puis CO^3Na^2 sans aller jusqu'à trouble persistant, ajoute un peu d'hypo., puis après disparition de la couleur violette fugitive, on verse 2 à 3 cmc. d'une sol. saturée de phosphate de Na et 5 à 6 gr. d'acétate de Na dissous dans 20 cmc. d'eau. On chauffe à l'ébullition pendant 3/4 d'h. environ jusqu'à disparition d'odeur de SO^2.

Le pr. impur de PO^4Al est lavé à l'eau bouillante, puis redissous par HCl dilué ; on évapore à sec en capsule de platine pour insolubiliser SiO^2, reprend par HCl étendu, filtre, étend à 100 cm., neutralise presque exactement la liq. froide par CO^3Na^2, additionne de 2 gr. d'acétate et 2 gr. d'hypo., fait bouillir 1/2 h., jette le pr. sur petit filtre, sèche, calcine et pèse le PO^4Al pur ainsi obtenu.

b) ***Ferro-aluminium***. — On y dose l'Al par la méthode précédente mais en opérant sur 1 gr. seulement.

235. Dosage du chrome.

Il y a à distinguer les aciers chromés à faible teneur en Cr ajouté pour durcir le métal, et les *ferrochromes* à 50 p. 100 de Cr et plus, pro-

venant du traitement des chromites au haut fourneau : les premiers sont dissous aisément par HCl ou SO^4H^2, plus diff^t par NO^3H ; les ferrochromes sont presque inattaquables par les acides. On doit donc employer des méthodes différentes suivant la teneur en Cr.

a. **Aciers à faible teneur en chrome.** — On peut employer des méthodes pondérales ou volumétriques.

Les méthodes pondérales sont très longues et peu employées. Leur principe, toujours le même, consiste à dissoudre le métal par un acide, séparer la silice, et précipiter dans le filtrat les métaux par NH^3 ; on fond ensuite le pr. desséché avec CO^3Na^2 et du nitre et reprend par l'eau de façon à obtenir une sol. de chromate à laquelle on applique les méthodes pondérales ordinaires.

Dosages volumétriques. — La méthode suivante (Galbraith) permet un dosage plus rapide, mais moins précis pour de très faibles teneurs. On attaque 1 à 3 gr. de copeaux métalliques par SO^4H^2 étendu de 6 vol. d'eau. L'attaque terminée, on ajoute une sol. concentrée de MnO^4K, qui oxyde Fe et Cr en donnant CrO^4K^2, et brûle en partie le carbone. On soumet à une courte ébullition, filtre sur amiante pour éliminer MnO^2, puis ajoute un morceau de papier-filtre et chauffe pour détruire le reste du permanganate (CrO^3 n'est pas attaqué par le papier). Dans la sol. qui doit être seulement jaune, on détermine vol^t CrO^3 par le sel de Mohr en excès et MnO^4K titrés (197 *a*).

On peut aussi opérer comme il suit : dissoudre 1 gr. d'acier par 10 cmc. d'E. R., évaporer à sec au B. M., reprendre par 50 cmc. d'NO^3H ($d = 1{,}2$), ajouter 8 à 10 gr. de ClO^3K et faire bouillir 1/4 d'h. ; on étend d'eau, filtre, neutralise presque par l'amm., ajoute de l'acétate de Na jusqu'à coloration rouge, puis un léger excès d'a. acétique et précipite à froid CrO^3 par l'acétate de Pb. On filtre sur de l'amiante en creuset de Gooch taré, lave à l'eau chaude, sèche à 110° et pèse.

b. **Ferrochromes (à plus de 5 p. 100 de Cr).** — Les ferrochromes sont inattaquables par les acides et toutes les méthodes proposées consistent, exactement comme pour les chromites, à désagréger le métal par V. S. au moyen de réactifs oxydants : c'est le procédé au bioxyde de Na qui est le meilleur.

On opère par fusion avec Na^2O^2 en creuset de fer sur 0^gr^,5 de métal en poudre, exactement comme pour l'analyse des chromites (199) ; on peut rendre le dosage du Cr plus précis en commençant par se débarrasser de la presque totalité du fer par un traitement aux sels cuivriques.

Analyse complète. — L'analyse complète d'un ferrochrome présente quelques difficultés, et le dosage des différents éléments doit se faire par des procédés différant un peu de la marche à suivre pour un acier ordinaire.

Le *carbone* se dose comme d'habitude par l'attaque aux sels cuivriques et l'app. Wyborgh (220 *b* 3°). Les ferrochromes à plus de 50 p. 100 de Cr ne sont pas complètement attaqués par 2KCl, $CuCl^2$; il faut alors opérer par combustion directe dans l'oxygène du métal porphyrisé par la méthode de Mahler et Goutal (220 *b* 1°).

Le *soufre* se dose par le procédé Rollet-Campredon (attaque prolongée par SO^4H^2 au 1/5). Si le métal n'est pas attaqué par l'a. sulfurique, on doit employer la méthode au 2KCl, $CuCl^2$.

Le *chrome* se dose, comme on vient de le voir, au bioxyde de Na en creuset de fer.

Le *fer*, le *manganèse* et le *silicium* se dosent en attaquant 1 gr. de métal par

6 gr. de Na^2O^2 en creuset de nickel; on reprend par l'eau bouillante, soumet à une ébullition prolongée, acidifie par l'a. sulfurique et chauffe : dans la liq. qui doit être limpide, on précipite Fe^2O^3 et MnO par KOH qui redissout SiO^2. Mn et Fe sont dosés dans le pr., et la silice dans la liq. évaporée presque à sec avec un excès de NO^3Am, etc. (199 *b*).

Le *phosphore* se dose sur une prise d'essai spéciale attaquée par Na^2O^2 et reprise par HCl; on insolubilise SiO^2, précipite le filtrat par l'amm., redissout le pr. par l'a.nitrique et dose P comme d'habitude dans la liq. par le R. molybdique.

236. Dosage du nickel et du cobalt.

Ces métaux existent soit comme traces accidentelles dont le dosage est sans intérêt, soit comme éléments additionnels pour modifier les propriétés du métal. Le cobalt n'existe d'ailleurs que comme impureté apportée par le nickel, et on ne s'attache en général à doser que Ni, le Co suivant Ni et étant estimé en Ni.

La proportion de Ni dans les aciers peut osciller entre 0,5 et 30 p. 100 ; la méthode à suivre varie suivant que la teneur en nickel est faible (inférieure à 5 p. 100), ou forte (*ferronickels*).

a. ***Produits à faible teneur***. — On part de 5 gr. de métal qu'on traite par la méthode de Rothe pour se débarrasser de la majeure partie du fer : on obtient ainsi une liq. HCl contenant Ni, Mn, Cu, avec un peu de fer. On doit la traiter différemment suivant que l'acier contient, ou non, du chrome.

S'il n'y a pas de chrome, on précipite dans la liq. Fe^2O^3 et MnO^2 par l'amm. avec H^2O^2 pure; Ni et Cu restent dans la liq. où on les sépare par H^2S en liq. HCl : CuS précipite et Ni reste seul en solution.

S'il y a du chrome, on ne peut pas employer H^2O^2 qui redissoudrait du chrome. On traite alors la liq. HCl par NH^3 seul à l'ébullition : le fer et Cr précipitent en totalité, Mn partiellement, et l'on a une liq. contenant tout Ni et Cu, avec un peu de Mn. Cette liq. rendue HCl est traitée par un courant d'H^2S, qui précipite CuS ; on filtre, et dans le filtrat rendu excl^t acétique, avec acétate de Na en excès, on précipite Ni par H^2S : Mn reste en solution.

Le pr. de Fe^2O^3, Cr^2O^3 et MnO est redissous par HCl, additionné de KOH en excès et d'H^2O^2, puis porté à l'ébullition prolongée avec additions répétées d'H^2O^2 : Fe^2O^3 et MnO^2 restent précipités et Cr passe en sol. à l'état de CrO^4K^2.

b. ***Ferronickels***. — On emploie une méthode quelconque de séparation de Fe et Ni. La meilleure est celle à la diméthylglyoxime (245). A défaut de ce réactif coûteux, on peut faire la séparation par l'ammoniaque, en employant un mode opératoire spécial ayant pour but de restreindre l'entrainement de Ni par Fe^2O^3 dans la pr. par l'amm.

On dissout 1 à 2 gr. par l'E. R. très HCl, fait bouillir 5 min., étend à 1/4 de litre, ajoute un grand excès d'AmCl (30 fois le poids du Ni supposé), neutralise presque par l'amm. et verse goutte à goutte le liq. dans 300 cmc. environ d'un mélange tiède de 1/5 d'amm. et 4/5 d'eau, constamment agité. On fait bouillir 10 min. et filtre le pr. d'hydrate ferrique qu'on lave à l'eau bouillante. Comme cet hydrate retient toujours du Ni, on redissout le pr. par HCl et recommence l'opération une seconde, et même une troisième fois, si le second filtrat paraît coloré en bleu. Les liq. amm. réunies contiennent Ni avec Co et Cu; on sépare au besoin Cu par H^2S dans la liq. rendue HCl, et l'on n'a plus qu'à précipiter Ni, et à le séparer au besoin de Co, par les méthodes habituelles.

La séparation électrolytique (O. Ducru, *C. R.*, **125**, 436 ; 1897), peut donner de bons résultats pour des teneurs en Ni supérieures à 4 p. 100. On attaque 0^gr^,25 à

0gr,30 par de l'E. R. en capsule de porcelaine, ajoute 1 cmc. d'SO^4H^2, évapore jusqu'à fumées blanches, ajoute 5 à 10 gr. de SO^4Am^2 avec un peu d'eau, chauffe jusqu'à sol. limpide et verse dans l'appareil à électrolyse de Riche où l'on a mis 60 à 70 cmc. d'amm. concentrée. On fait passer un courant de 1,5 à 2,5 amp. (25 à 45 milliampères par cm^2 d'électrode) et en moins de 4 h. Ni est entièrement déposé ; il y a un peu de fer entraîné, mais si la teneur en Ni est assez forte, l'erreur ne dépasse pas 0,5 p. 100. SiO^2, C, P, et Mn ne gênent pas.

237. Dosage du cuivre.

Le cuivre ne se rencontre qu'accidentellement dans les fontes et aciers et en faible proportion en général. Cependant on fait quelquefois des fontes au cuivre pour produits spéciaux (5 à 20 p. 100 de Cu).

Pour les faibles teneurs, on emploie des procédés colorimétriques ; pour les fortes teneurs, des procédés pondéraux.

a) ***Dosage colorimétrique*** (Méthode du Creusot). — On attaque 10 gr. d'acier par HCl un peu azotique (sans celui-ci Cu resterait en partie inattaqué dans le résidu), évapore à sec pour insolubiliser SiO^2, reprend par HCl dilué et chaud, et filtre. On ne peut pas se débarrasser tout de suite du fer par NH^3, car il y aurait trop de Cu entraîné par Fe^2O^3. Le filtrat est traité par H^2S qui donne un pr. de CuS (avec des traces de FeS) mélangé de S : on recueille sur filtre, lave à l'eau H^2S, sèche, et calcine en capsule de porcelaine. On reprend par l'E. R., évapore à sec, dissout par une goutte d'HCl et un peu d'eau, puis ajoute un excès d'amm., filtre pour séparer les flocons de Fe^2O^3, et place la liq. bleue dans une éprouvette graduée. On place un vol. connu de liq. type de $CuCl^2$ ammoniacal dans une éprouvette graduée semblable et ajoute de l'eau pour égaliser les teintes, d'où l'on déduit la teneur en cuivre (270 *b*).

b) ***Dosage pondéral.*** — Si la teneur en Cu est forte, on fait la séparation par les méthodes habituelles : on attaque l'alliage (1 à 5 gr.) par 150 cmc. d'SO^4H^2 au 1/5 à chaud dans un ballon ; après dissol., on étend à 200 ou 300 cmc. avec de l'eau bouillante et précipite le Cu seul par l'hyposulfite de soude (269, *c*).

238. Appendice.

Analyse d'un acier complexe contenant : vanadium, molybdène, chrome et nickel. — A.-A. Blair (*Am. Chem. Soc.*, **30**, 1229 ; 1908) donne pour l'analyse d'un semblable acier complexe la méthode suivante, débutant par la méthode de Rothe qui fait passer tout le molybdène avec le fer dans l'éther, et laisse V, Cr et Ni en sol. HCl.

2 gr. sont dissous dans NO^3H additionné au besoin d'SO^4H^2; on évapore à sec, reprend par HCl et concentre à sirop. On reprend par HCl de $d = 1,1$, refroidit dans l'eau glacée, et applique la méthode de Rothe à l'éther, répétée pour enlever le plus de fer possible.

La sol. HCl contenant V, Cr et Ni est évaporée à sec, reprise par NO^3H en excès, concentrée à sirop pour expulser HCl, puis additionnée de 20 cmc. d'eau chaude. On chauffe, ajoute quelques gouttes d'SO^2 pour réduire CrO^3 qui a pu se former, fait bouillir et verse goutte à goutte dans une sol. bouillante de soude à 10 p. 100. On fait bouillir quelques min., lave le pr. deux fois par décantation, puis sur filtre jusqu'à avoir 300 cmc. Le pr. contient Cr^2O^3, Fe^2O^3 et NiO avec

Mn et Cu. Le filtrat contient V, un peu de SiO^2 et Al^2O^3 provenant de la soude, et parfois un peu de Cr. On acidifie exactement le filtrat par NO^3H jusqu'à rougir un papier de tournesol, ajoute quelques gouttes de soude pour rendre alcalin, fait bouillir et filtre. On ajoute au filtrat 10 cmc. de nitrate de Pb à 10 p. 100, acidifie franchement par de l'a. acétique et fait bouillir quelques min. ; on filtre le pr. qui contient tout V à l'état de vanadate de Pb, et lave à l'eau chaude. Le pr. est dissous dans HCl chaud et évaporé presque à sec; on ajoute 50 cmc. d'HCl, évapore à nouveau, ajoute 10 cmc. d'SO^4H^2, concentre jusqu'à fumées blanches, laisse refroidir, dilue à 150 cmc. chauffe à 60-70° et titre au caméléon, jusqu'à teinte rose persistante (139 *c* 2°).

Les filtres où sont les pr. de Cr^2O^3, Fe^2O^3 et NiO sont calcinés et fondus avec 2 gr. de CO^3Na^2 et 0gr,5 de nitre; on reprend la masse par l'eau, et l'on a d'une part une sol. de chromate (avec SiO^2, Al^2O^3 et parfois Mn), de l'autre un pr. de Fe, Ni (avec Cu) et un peu de Mn qui sont analysés par les méthodes ordinaires.

La sol. éthérée contenant Fe et Mo, est agitée avec de l'eau qui enlève à l'éther les chlorures de Fe et Mo; on évapore la sol. aq. presque à sec, ajoute 10 cmc. d'SO^4H^2 concentré, concentre à fumées blanches, refroidit, ajoute 100 cmc. d'eau et réduit le sel ferrique par le bisulfite d'amm. On chasse SO^2 par l'ébullition, refroidit, place la sol. dans une fiole épaisse de 200 cmc., sature d'H^2S, bouche la fiole et la chauffe au B. M. plusieurs heures, laisse refroidir lentement, filtre sur creuset de Gooch et lave à l'eau légèrement sulfurique, puis à l'alcool. Le creuset de Gooch est placé à l'intérieur d'un grand creuset de porcelaine sur un triangle, sans que le fond touche, on couvre avec un verre de montre et chauffe doucement jusqu'à plus d'odeur de SO^2. On remplace alors le verre de montre par un couvercle en porcelaine et chauffe jusqu'à ce que le pr. de MoS^2 devienne bleu. On chauffe ensuite le creuset de Gooch au R. S. et laisse refroidir : MoS^2 est alors entièrement transformé en MoO^3; on pèse et recommence à chauffer jusqu'à poids constant. On dissout le MoO^3 dans l'amm. diluée, chauffe et repèse : la perte de poids multipliée par 66, 67 représente le molybdène. Il reste toujours un peu de Fe^2O^3 sur l'amiante du creuset de Gooch, le pr. de MoS^2 entraînant toujours un peu de fer.

Les chiffres comparatifs donnés par l'auteur montrent que cette méthode est d'une exactitude très satisfaisante.

239. Dosage des scories et de l'oxyde de fer.

Les produits sidérurgiques contiennent parfois des scories interposées. Leur dosage s'effectue exactement comme celui du calcium et du magnésium, en éliminant le fer d'une prise d'essai plus ou moins forte par un courant de chlore au rouge (233), reprenant le résidu par l'eau chaude pour dissoudre les chlorures, puis le grillant pour éliminer le carbone; le résidu final calciné et pesé constitue un silicate qu'on peut analyser comme une scorie.

Le dosage de l'oxyde de fer (Fe^3O^4) contenu parfois dans les fers et aciers est très important, car il suffit de 0,25 p. 100 pour rendre un acier insoudable (métal brûlé); il est délicat, car on risque d'augmenter par les manipulations la qté de fer oxydé.

On peut opérer comme il suit (A. Carnot) : on prend 20 gr. de l'acier à examiner en petits fragments, les répartit entre quatre ballons de 150 cmc. à fond arrondi pour que le fer occupe le fond, et remplit presque d'eau distillée récemment bouillie et refroidie; on les place dans une cuve remplie d'eau froide, constamment renouvelée. On verse dans chaque ballon du brome, de façon à recouvrir complètement le métal, et on laisse l'attaque se faire toute seule : elle est terminée au bout de 2 jours.

On décante les sol. aqueuses et réunit les résidus insol. dans une capsule, décante le brome dans une fiole et lave le résidu à l'eau froide. On chauffe le résidu avec une solution de KOH qui dissout SiO^2 et une partie du carbone hydraté. Il ne reste que l'oxyde de fer (Fe^3O^4), la scorie inattaquée et du carbone hydraté: on calcine au R. S. ce qui suffit à brûler le carbone sans modifier l'état d'oxyda-

tion du fer, on pèse, enlève Fe^3O^4 avec un aimant et repèse ; la différence de poids correspond à Fe^3O^4 et le poids final représente la scorie avec une approximation suffisante.

240. Dosage final du fer.

Lorsqu'on fait une analyse complète d'une fonte, fer ou acier, il est très utile de doser le *fer*, non par différence, mais par une opération spéciale, ce qui permet de contrôler l'ensemble des dosages effectués sur les différents éléments.

Le dosage du fer se fait comme il suit : on opère sur 1/4 ou 1/2 gr. qu'on dissout par NO^3H, évapore à sec et calcine légèrement pour détruire le carbone combiné (jusqu'à production de vapeurs rutilantes abondantes) ; on redissout par HCl concentré et chaud, étend d'eau, filtre, précipite par l'amm., jette sur filtre, lave à l'eau bouillante, redissout par HCl et dose le fer vol^t dans la liq. par la méthode de Reinhardt (209 *a* 2°).

COBALT

Co = 58,97

Etat naturel et usages. — Le cobalt est peu répandu, et ses minerais sont beaucoup moins abondants que ceux du nickel. Les sulfures CoS et Co^3S^4 sont très rares ; on rencontre plus souvent l'arséniure $CoAs^2$ ou *smaltine*, et le sulfo-arséniure CoAsS, *cobaltine* ou *cobalt gris*, que l'on trouve en filons dans les terrains anciens (Saxe, Bohême, Canada), souvent associés au fer et au nickel : aux affleurements, les filons sont oxydés et l'on y trouve des sulfates et arséniates.

L'un des gisements les plus abondants est l'*asbolane* (Nouvelle-Calédonie), sorte de pyrolusite contenant environ 3 p. 100 de CoO et 1 p. 100 de NiO.

Le cobalt est encore peu employé en métallurgie, où on lui préfère le nickel, moins cher ; il forme de nombreux silicates, borates, etc., employés comme couleurs en céramique ou comme émaux.

241. Analogies et différences du nickel et du cobalt.

Le nickel et le cobalt ont des poids atomiques presque identiques : Ni = 58,68 et Co = 58,97. Presque toujours associés dans leurs gisements, ils ont des propriétés chimiques si voisines qu'ils se suivent dans les analyses sous l'action de la plupart des réactifs, et ce n'est qu'après les avoir obtenus et pesés ensemble sous forme de composés bien définis qu'on a à les séparer : la séparation est d'ailleurs difficile et toujours approximative.

On a vu en étudiant le groupe du fer (200) en quoi ils se rapprochent ou diffèrent de celui-ci. Nous rappellerons que la propriété de former des sels de sesquioxyde disparaît dans Ni et Co dont les combinaisons divalentes sont seules stables. Ils peuvent bien donner encore des oxydes supérieurs mais non basiques et qui dégagent Cl avec HCl (Co^2O^3 seul donne quelques sels instables). Par les propriétés des oxydes anhydres, à haute temp., Co se rapproche du fer (formation

d'oxydes salins) et Ni se rattache plutôt au zinc (un seul oxyde stable au rouge).

Non précipités par H^2S en liq. HCl, mais précipités en liq. acétique avec excès d'acétate alcalin, leurs sulfures ont la curieuse propriété de n'être plus que très diff[t] sol. dans HCl, au bout de quelque temps après la pr., surtout si la pr. des sulfures a été faite à chaud.

Ni et Co présentent d'une façon générale les mêmes caractères analytiques avec les réactifs donnant lieu à des doubles décompositions simples, p. e. avec H^2S, KOH, K^2S, les carbonates alcalins, etc... ; il n'y a que la couleur du pr. qui diffère : rose, bleue ou violacée pour le cobalt, verte pour le nickel.

Mais il n'en est pas de même avec les réactifs pouvant donner lieu à la formation de complexes : le cobalt se conduit alors dans ce cas d'une façon différente du nickel. Co forme en effet des complexes analogues à ceux du fer, tandis que le Ni n'en forme pas (ou du moins pas avec les mêmes réactifs) et c'est sur cette différence que sont basés les procédés de séparation des deux métaux.

C'est ainsi qu'avec l'ammoniaque les deux métaux sont tout d'abord précipités à l'état d'hydrates qui se redissolvent dans un excès de réactif. Mais tandis que la combinaison amm. du nickel n'est pas modifiée par l'eau oxygénée, celle-ci transforme la sol. amm. de cobalt en combinaisons très stables dites *purpuréo-cobaltiques*, *roséo-cobaltiques*, *lutéo-cobaltiques*, qui n'ont pas la constitution de simples sels doubles ammoniacaux auxquels appartiennent ceux que forme le nickel.

En sol. acétique, les sels de cobalt donnent avec l'azotite de K un composé jaune peu soluble, le cobaltinitrite de potassium $(Co(NO^2)^6)K^3$, tandis que le nickel ne forme pas de complexe acide avec NO^2 ; cette réaction sert à la séparation des deux métaux.

Une autre méthode de séparation repose sur les propriétés différentes des complexes cyanurés. Avec KCy et des réactifs oxydants, les sels de Co donnent un cobalticyanure $(CoCy^6)^2K^6$ analogue au ferricyanure de K, extrêmement stable et indécomposable par les acides, même à l'ébullition, tandis que la combinaison correspondante de Ni, qui n'est qu'un cyanure double, dépose dans les mêmes conditions Ni^2O^3 hydraté.

Par contre, alors que Co ne forme aucune combinaison avec l'oxyde de carbone, Ni, comme le fer et plus fac[t] que lui, donne dans certaines conditions le nickel tétracarbonyle $Ni(CO)^4$ composé gazeux, qui n'a pas encore été utilisé pour la séparation quant. des deux métaux.

Avec certains acides organiques, Co et Ni se comportent différem-

ment : en liq. acétique le nitroso-β-naphtol précipite le cobalt et pas le nickel ; par contre la diméthylglyoxime précipite le nickel et pas le cobalt. Ces réactifs peuvent donc être employés pour la séparation de CO et Ni.

242. Propriétés analytiques du cobalt et de ses composés.

a) **Cobalt métallique.** — Le cobalt métallique obtenu par réduction de l'oxyde dans un courant d'H au rouge est une poudre gris noirâtre, diff^{t} fusible, très avide d'oxygène, s'il a été produit au R. S., et même pyrophorique dans ce cas, non altérable à l'air si on l'a chauffé au R. V. et laissé bien refroidir dans le courant d'H. Il est attirable à l'aimant ; fac^{t} sol. dans les acides étendus, s'il est pulvérulent ; lentement sol. dans HCl et SO^4H^2, mais encore fac^{t} sol. dans NO^3H, s'il a été chauffé à haute temp. pour le rendre inoxydable.

b) **Oxydes.** — Il forme de nombreux oxydes anhydres et hydratés ; comme *oxydes anhydres*, on connaît :

CoO brun clair, protoxyde basique analogue à FeO, se suroxydant fac^{t} à l'air ;

Co^2O^3 brun noir, s'obtenant par calcination modérée de l'azotate ;

Co^3O^4 oxyde salin, noir, s'obtenant par calcination au R. V. de Co^2O^3 : il existe aussi toute une série d'oxydes salins mCoO + nCoO^2, intermédiaires entre CoO et CoO^2, analogues aux oxydes des battitures ;

Enfin ***CoO^2*** et ***CoO^3*** à fonction acide, non isolés, peu stables et connus seulement à l'état de combinaisons.

La facile oxydation de CoO à l'air avec formation de mélanges complexes des divers oxydes salins, empêche de doser directement Co à l'état d'oxyde, et il faut le ramener à l'état métallique par un courant d'H.

Comme *hydroxydes*, on connaît :

$Co(OH)^2$ hydrate de protoxyde, à fonction basique, se produisant par KOH dans un sel de Co. On a d'abord un pr. bleu (sous-sel) qui peu à peu devient rose (hydrate normal) à l'abri du contact de l'air ; il s'oxyde à l'air en donnant un hydrate salin brun-vert. Cet hydrate retient énergiquement les alcalis ; on ne peut pas l'en débarrasser par les lavages les plus énergiques. Il a également beaucoup d'affinité pour Al^2O^3, MgO, ZnO qu'il entraîne fac^{t} et réciproquement.

$Co(OH)^2$ est très sol. dans les acides et dans un grand excès de KOH concentré (liquide bleu).

Par KOH + H^2O^2 l'hydrate cobalteux donne à l'ébull. un hydrate brun clair de Co^2O^3 bien défini $Co^2O^3, 2H^2O$ ne donnant avec les acides que des sels très instables.

En faisant agir sur $Co(OH)^2$, la potasse avec Cl ou Br ou un hypochlorite, on obtient un hydrate noir un peu plus oxygéné que le précédent.

c) **Sulfures.** — On connaît : CoS, Co^3S^4, CoS^2 et Co^2S^7.

CoS s'obtient par V. H. par un courant d'H^2S, en sol. chaude faiblement acétique, avec excès d'acétate alcalin. C'est un pr. noir colloïdal, très oxydable à l'air, fac[t] sol. dans HCl concentré aussitôt après sa pr., de plus en plus diff[t] quand on le laisse digérer longtemps. Calciné avec un excès de S dans un courant d'H, on n'obtient pas tout à fait CoS ; dans un courant d'H^2S la composition se rapproche de Co^3S^4. On obtient plus sûrement CoS exact par calcination en double creuset avec excès de S, et charbon interposé entre les deux creusets.

Am^2S précipite Co incomplètement en sol. neutre (solutions colloïdales), sauf s'il y a excès de AmCl, auquel cas le pr. se rassemble bien.

Na^2S bien pur donne un pr. noir de CoS, insol. dans un excès de R., mais légèrement sol. dans les polysulfures alcalins. Na^2S saturé de soufre donne un pr. noir de persulfure de cobalt Co^2S^7 très sol. dans le même polysulfure alcalin en un liq. brun foncé très oxydable à l'air : on peut dissoudre jusqu'à 6 grammes de Co par litre (G. Chesneau, *C. R.*, **123**, 1068 ; 1896). Am^2S saturé de soufre donne des résultats semblables.

Le nickel donne des résultats un peu différents (244).

d) **Caractères distinctifs des sels de cobalt.** — Les sels de protoxyde sont seuls stables, à réaction acide. Hydratés, ils sont rose plus ou moins rouge ; anhydres, ils sont bleus. Leurs sol. sont rouges ou brunes, parfois un peu verdies par des sels de Co^2O^3 instables. L'addition d'HCl à une sol. rose la bleuit (caractère très sensible) surtout à chaud ; s'il y a Fe^2O^3 en présence, HCl verdit les sels de cobalt.

La couleur rose des sels de Co est complémentaire de celle des sels de Ni (verte) en sorte qu'une solution mixte peut paraître incolore (surtout pour 1 p. de Co et 3 p. de Ni).

H^2S. — Rien en liq. neutre à acide fort, louche noir avec acide faible, précipité total dans les solutions faiblement acétiques avec excès d'acétate alcalin et à chaud ; pr. presque insol. dans HCl si l'on attend quelques heures après la pr., encore plus insol. dans HCl au 1/3, saturé de H^2S.

Am^2S. — Pr. noir, insol. dans un excès de R. non polysulfuré ; insol. dans les acides très étendus, sol. dans l'E. R. et dans l'a. azotique chaud.

Polysulfures alcalins. — Pr. noir, notablement sol. en brun dans les polysulfures très sulfurés.

KOH. — Pr. d'abord *bleu* de sel basique devenant vert sale, puis rose au bout de quelque temps à froid, ou immédiatement à chaud (hydrate) ; insol. dans un excès de R. étendu ; sol. en bleu foncé dans la potasse très concentrée. L'addition d'H^2O^2 rend le pr. brun clair ; par addition de brome il devient noir et pulvérulent.

Ammoniaque. — Pr. bleu verdâtre, sol. en brun clair dans un grand excès de R. ; en présence de sels amm., pas de pr. : KOH reprécipite partiellement la sol. brune. En présence d'AmCl et d'H^2O^2, la sol. brune devient rouge pourpre (sel ammoniaco-cobaltique) en chauffant. Cette sol., *exactement* neutralisée par l'a. acétique (suivre au tournesol) devient jaune ; si l'on chasse H^2O^2 par ébullition, et qu'on ajoute une sol. fraîche de molybdate d'amm., il se forme un pr. volumineux rose clair de molybdate roséocobaltique : Co^2O^3, 10 NH^3, $7MoO^3 + 3H^2O$.
C'est une différence avec Ni qui ne donne ni sol. pourpre, ni pr. de molybdate. Cette réaction peut servir à la séparation de Ni et Co (A. Carnot, *Ann. Min.*, (9), **7**, 631 ; 1895).

CO^3Na^2. — Pr. rose violacé, insol. dans un excès de R., devenant violet à chaud.

CO^3Am^2. — Même pr. sol. dans un excès de R. en un liq. rouge inaltérable à l'air.

CO^3Ba. — Rien à froid en liq. HCl ; pr. à chaud.

PO^4Na^2H. — Pr. bleu violacé en liq. neutre.

NO^2K. — Pr. jaune cristallin, en liq. fortement acétique, se formant lentement.

A. oxalique. — Pr. rose, lent à se former.

Ferrocyanure. — Pr. vert diff^t sol. dans HCl.

Ferricyanure. — Pr. rouge brun foncé, diff^t sol. dans HCl. Si à un sel de Co, on ajoute AmCl, puis NH^3 en grand excès, enfin du ferricyanure, on obtient une liq. rouge, même avec très peu de Co, tandis que Ni reste incolore ; on peut ainsi déceler des traces de Co en présence de Ni.

KCy. — Pr. brunâtre de $CoCy^2$ sol. dans un excès de R., d'où les

acides reprécipitent $CoCy^2$. Si on ajoute Cl ou Br à la sol. additionnée de KOH, il se forme à froid une liq. rouge contenant $(CoCy^6)^2K^6$ non précipité par les acides ni par les alcalis (différence avec le nickel).

Nitroso-β-Naphtol. — Une sol. de sulfate ou chlorure de Co mélangée à son volume d'HCl (au demi) et chauffée, additionnée d'une sol. bouillante de nitroso-β-naphtol dans l'a acétique à 50 p. 100, donne un pr. volumineux rouge pourpre de cobaltinitroso-β-naphtol $(C^{10}H^6(NO)O)^3Co$, inattaquable par les acides et les alcalis, se transformant en CoS par Am^2S bouillant. Dans les mêmes conditions, Ni ne donne aucun pr.

Chalumeau. — Au F. O. ou au F. R., le borax ou le sel de phosphore donnent un verre d'un beau bleu (violet à la lumière de la bougie) paraissant noir si Co est en excès, tout à fait caractéristique du cobalt. Avec CO^3Na^2 sur du charbon, au F. R., il se produit des grains gris disséminés de Co métallique.

243. Dosage et séparations du cobalt.

Le cobalt se dose presque toujours pondéralement, soit à l'état de cobalt métallique obtenu par réduction de l'oxyde dans un courant d'H; soit, avec une exactitude moindre mais parfois suffisante, à l'état de Co^3O^4, CoS ou SO^4Co.

100 p.	Co^3O^4	correspondent à	73,43	p. de Co.
—	CoS	—	64,77	—
—	SO^4Co	—	38,03	—

La précipitation du Co se fait suivant les cas à l'état d'hydrate ou de sulfure; d'autres modes de pr. sont employés pour la séparation d'avec le Ni et seront indiqués à ce métal. On peut aussi le doser électrolytiquement en opérant exactement comme on le verra pour le nickel. Il n'existe pas de bonne méthode volumétrique.

a. **Précipitation à l'état d'oxyde hydraté.** — On doit partir d'une sol. neutre ou très légèrement acide. S'il y a de l'ammoniaque, on s'en débarrasse en chauffant; de même, par évaporation, on se débarrasse de l'excès d'acide.

La sol. est chauffée presque à l'ébullition dans une capsule de porcelaine (pas dans un vase de verre à cause de l'emploi ultérieur de KOH). On ajoute un léger excès de potasse pure en sol. et on continue à chauffer jusqu'à ce que le pr. devienne brun. S'il y avait des sels amm. en sol., il faudrait bien entendu ajouter KOH jusqu'à ce que tout NH^3 soit expulsé, sans quoi il resterait du Co en sol. On décante sur filtre et lave à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau passe pure. Il est impossible d'enlever tout l'alcali. On obtient un pr. plus pur en

ajoutant dans la capsule un peu de Br et faisant rebouillir quelques instants de façon à transformer $Co(OH)^2$ en peroxyde noir grenu qui se lave mieux.

On brûle le filtre à part, et on calcine le pr. et les cendres du filtre dans un creuset de Rose taré. Le produit de la calcination prolongée est à peu près Co^3O^4, avec un peu d'alcali et de SiO^2 provenant de la capsule. S'il y a seulement quelques mgr., on comptera tout en Co^3O^4. Si au contraire le pr. est assez important, il est nécessaire de le transformer en Co métallique pour le purifier. Pour cela on chauffe le creuset dans un courant d'H pur, progressivement jusqu'au rouge très vif, on le laisse refroidir dans le courant d'H, et lave par décantation le résidu avec de l'eau pure pour enlever les alcalis. En général, on obtient une poudre métallique assez pesante pour que la décantation n'entraîne pas de métal (en cas de doute, on décante sur un petit filtre sans cendres, qu'on calcine ensuite et on rajoute les cendres dans le creuset; on recommence alors le chauffage au R. V. dans un courant d'H de la même manière, et on repèse). On a ainsi le poids de Co pur. Si l'on peut craindre que le Co contienne un peu de silice provenant de la capsule, on dissout à chaud le métal dans l'a. azotique, étend d'eau, reçoit SiO^2 sur filtre, calcine et remet les cendres dans le creuset, dont le nouveau poids défalqué du précédent donne Co pur.

b. **Précipitation à l'état de sulfure.** — Ce mode de précipitation s'emploie pour des séparations et, même s'il n'y a pas de séparations à faire, il est préférable à la pr. à l'état d'hydrate, s'il y a beaucoup de sels amm. en sol.; la pr. se fait soit par Am^2S, soit par H^2S.

Par Am^2S : on ajoute à la sol. dans un ballon pas trop grand AmCl puis de l'amm. en léger excès, enfin Am^2S blanc (fraîchement préparé) tant qu'il se forme un pr. noir. On agite bien, on remplit d'eau jusqu'au col, ferme le ballon et l'abandonne 12 h. au moins en lieu chaud. On décante, ajoute de l'eau sulfhydratée qui facilite le dépôt, et filtre en lavant avec de l'eau contenant un peu de Am^2S pour empêcher l'oxydation du pr. à l'air. On sèche rapidement à l'étuve.

Par H^2S en liq. acétique : la sol. acide (HCl) est rendue exclt acétique par la méthode habituelle (9 *c*) et l'on additionne de quelques grammes d'acétate alcalin : dans la liq. ainsi préparée et chauffée, on fait arriver un courant d'H^2S assez rapide : le précipité, lent à froid, se forme rapidement à chaud. Il est bon d'agiter constamment, pour empêcher autant que possible le pr. d'adhérer aux parois du ballon.

On décante sur filtre, verse de l'eau à H^2S dans la fiole, agite, fait passer sur filtre et lave avec de l'eau à H^2S. S'il y a un pr. adhérent au ballon, on verse un peu d'a. azotique pour le redissoudre, puis de l'eau, de l'amm. et Am^2S blanc, rajoute le pr. obtenu au pr. principal (sans recueillir la liq. dans le premier filtrat et en la laissant perdre à cause du Am^2S ajouté); on termine par un lavage à Am^2S comme ci-dessus. Le pr. obtenu par H^2S à chaud se lave mieux (moins colloïdal) que le pr. obtenu à froid. Si la liq. surnageant le pr. (obtenu par Am^2S ou H^2S) est colorée en brun, on acidifie le filtrat par l'a. acétique, et fait bouillir longtemps pour précipiter les dernières traces de Co.

Le CoS obtenu par Am^2S ou H^2S peut être traité de plusieurs manières.

1° On peut le peser directement sous forme de CoS en calcinant au rouge le pr. avec les cendres du filtre brûlé à part, en creuset de Rose taré avec soufre en excès dans un courant de CO^2 ou mieux en double creuset avec charbon intercalé. On arrive ainsi au sulfure CoS (très exactement d'après Rivot).

2° On peut redissoudre le pr. desséché à l'étuve, séparé du filtre et les cendres de celui-ci dans un peu d'E. R. et reprécipiter ensuite à l'état d'hydrate avec les précautions indiquées ci-dessus pour peser à l'état de métal; c'est ce qu'il y a de plus exact.

3° On peut, ce qui est un peu moins précis mais beaucoup plus expéditif, redissoudre de même dans l'E. R., ajouter un très léger excès d'SO^4H^2, évaporer jusqu'à fumées blanches dans une capsule de porcelaine et faire alors passer le sulfate produit en capsule de platine tarée, puis on chauffe en élevant progressivement la

temp. jusqu'au R. S. seulement que l'on maintient 15 min. : on arrive ainsi à SO^4Co pur qu'on pèse. La difficulté d'arriver ainsi à un dosage précis tient à ce que SO^4Co se décompose à une temp. qui ne dépasse que de très peu celle nécessaire pour expulser SO^4H^2 en excès. Si l'on a trop chauffé, le résidu au lieu d'être rouge rosé est noirâtre : il faut alors humecter de quelques gouttes d'a. sulfurique et recommencer le chauffage.

c. **Séparations du cobalt; minerais.** — Les procédés de séparation sont les mêmes que pour le nickel (248) et seront exposés plus loin en détail; de même, Co et Ni étant presque toujours associés, les minerais du cobalt seront étudiés avec ceux du nickel (250).

NICKEL

Ni = 58,68.

Etat naturel et usages. — Le nickel existe à l'état de sulfure, arséniure, antimoniure, arséniosulfure et antimoniosulfure : NiS, *millérite;* NiAs, *nickéline* (kupfernickel, nickel rouge) ; $NiAs^2$, *cloanthite* ou nickel blanc ; NiAsS, *nickel gris ;* à l'état de pyrite magnétique nickélifère en filons dans les terrains anciens ; d'hydrosilicate de Ni et Mg, *garniérite* (Nouvelle-Calédonie), etc...

Les minerais les plus abondants sont la garniérite et les pyrites magnétiques nickélifères du Canada (Sudbury) ; puis à un degré beaucoup moindre, les minerais arsénicaux de Saxe et de Bohême (surtout le kupfernickel). Le nickel est très employé en alliage avec le fer, le cuivre, etc.

244. Propriétés analytiques du nickel et de ses composés.

a. **Nickel métallique.** — Ni obtenu en réduisant l'oxyde par un courant d'H est une poudre métallique grise ou blanc d'argent, suivant qu'il n'a pas été fondu ou a subi un commencement de fusion. Il s'oxyde un peu à la surface dans l'air à chaud ; il est attirable à l'aimant ; lentement dissous par HCl et SO^4H^2; fac[t] attaqué par NO^3H moyennement concentré.

b. **Oxydes.** — Ils sont moins nombreux que pour Co : on connaît seulement NiO, Ni^2O^3, Ni^3O^4 et Ni^3O^5 (?). A l'inverse de Co, tous les oxydes de Ni fortement calcinés donnent NiO exactement, qui ne se suroxyde pas à l'air.

NiO. — C'est une poudre vert clair s'obtenant par calcination à l'air d'un oxyde quelconque ou des hydrates, sol. dans HCl; fac[t] réduit au rouge par un courant d'H., NiO est réduit au R. S. et vaporisé presque à la temp. ordinaire par CO. C'est le seul oxyde basique du nickel. Les autres oxydes anhydres sont sans intérêt en analyse.

L'hydrate $\boldsymbol{NiC(OH)^2}$ est un pr. vert pomme s'obtenant par KOH dans un sel de nickel. Avec une qté strictement suffisante de KOH on a l'hydrate pur, exempt d'alcali ; mais si l'alcali est en excès, le pr. en retient toujours, quelque prolongés que soient les lavages. Il a aussi une grande affinité pour CaO, BaO, MgO, Al^2O^3, et ZnO; il y a toujours entraînement mutuel dans les précipitations.

Il est sol. dans les acides; sol. dans un grand excès d'amm., surtout si AmCl préexiste dans la liq. : l'ébullition ne précipite pas d'oxyde de ces sol. amm. qui sont précipitées en revanche fac[t] par KOH, surtout à chaud.

$\boldsymbol{Ni^2O^3, 2H^2O}$ se forme quand on fait agir Cl, Br ou un hypochlorite sur Ni $(OH)^2$ précipité par KOH; l'hydrate vert se transforme alors en un pr. extrêmement noir, grenu, plus facile à laver que $Ni(OH)^2$.

c. **Sulfures.** — On connaît Ni^2S, NiS, Ni^3S^4, NiS^2 et Ni^2S^7.

Le seul important est le protosulfure ***NiS*** noir obtenu par V. H. soit par H^2S en liq. excl[t] acétique, soit par un sulfure alcalin. Il présente les mêmes particularités que CoS vis-à-vis des acides : le pr. frais est sol. dans HCl concentré ; au bout de quelque temps, il devient insol. dans HCl, surtout si celui-ci est saturé de H^2S. Il est très oxydable à l'air.

Le protosulfure obtenu par H^2S ou par un monosulfure alcalin est notablement sol. en brun dans les monosulfures alcalins concentrés. Les polysulfures très jaunes donnent un pr. noir de Ni^2S^7 assez sol. dans les monosulfures, très peu sol. dans les polysulfures au maximum de sulfuration. Il en résulte que les sulfures ordinaires, toujours polysulfurés et donnant NiS avec un peu de Ni^2S^7, redissolvent toujours en brun les sels de nickel si on les emploie en excès, tandis qu'avec Co il faut du sulfure très polysulfuré pour que la liq. brune se forme (G. Chesneau, *C. R.*, **123**, 1068 ; 1896). Les sol. brunes de Ni se forment aisément avec Am^2S, surtout s'il y a NH^3 libre. L'a. acétique en excès reprécipite du NiS mélangé de soufre de ces sol. en faisant bouillir très longtemps; AmCl en excès diminue beaucoup la formation de cette liq. brune.

Calciné avec du S en excès au R. en double creuset, le pr. plus ou moins oxydé de NiS donne du sulfure noir anhydre correspondant exactement à la formule NiS (Rivot).

d. **Caractères distinctifs des sels de nickel.** — Les sels de Ni (toujours de protoxyde) sont *verts* quand ils sont hydratés et *jaunes* quand ils sont anhydres. L'addition d'HCl ne change pas la couleur des solu-

tions; les sels secs sont fortement colorés en jaune vert par HCl concentré. Ils sont acides au tournesol.

H^2S. — Rien dans un sel acide ou neutre d'acide fort, y compris l'a. oxalique : pr. noir complet, rapide à chaud, en liq. seulement acétique avec acétate alcalin en excès; un peu sol. dans Am^2S ammoniacal, presque insol. dans HCl au 1/3 saturé de H^2S, quand il a été laissé quelque temps en digestion.

Am^2S. — Pr. noir, insol. dans un léger excès de R., si le monosulfure est blanc, sans ammoniaque libre et avec AmCl en excès; sol. en brun dans le sulfure jaune.

Polysulfures alcalins. — Pr. noir, à peine sol. dans un excès de réactif si le polysulfure est saturé de S; sol. en brun dans les monosulfures.

KOH. — Pr. d'hydrate vert clair insol. dans un excès de R., inaltérable à l'air et par l'ébullition; l'addition d'H^2O^2 ne modifie pas ce pr.; Cl, Br ou un hypochlorite le transforment en Ni^2O^3 noir. Il est empêché par l'acide tartrique.

Ammoniaque. — Trouble verdâtre, fac[t] sol. dans un excès de R. (surtout en présence d'AmCl) en une liq. bleue; s'il préexiste dans la liq. un grand excès d'AmCl, il n'y a aucun trouble au début. H^2O^2 ne modifie pas la réaction ; KOH en excès reprécipite $Ni(OH)^2$ vert.

CO^3Na^2. — Pr. vert pomme de carbonate basique insol. dans un excès de R., sol. dans CO^3Am^2.

CO^3Ca. — Rien, même à l'ébullition.

A. oxalique. — Pr. vert clair assez lent, mais à peu près complet, insol. dans un excès de R., sol. dans l'amm.

KCy. — Pr. vert jaunâtre, sol. en jaune brun dans un excès de R., d'où HCl reprécipite $NiCy^2$.

Les sels de nickel précipités par KOH. puis additionnés de KCy jusqu'à redissolution du pr., et ensuite de Br, précipitent par ébullition prolongée Ni^2O^3 noir (différence avec Co).

Ferrocyanure. — Pr. blanc verdâtre insol. dans HCl.

Ferricyanure. — Pr. jaune brunâtre, insol. dans HCl.

Azotite de K. — Rien (différence avec Co); s'il y a dans la liq. des métaux alcalino-terreux, il peut se produire des nitrites complexes, jaunes, peu sol., ressemblant au cobaltinitrite de K.

Diméthylglyoxime. — Ce corps, de formule $C^8H^{14}N^4O^4H^2$, en sol.

alcoolique donne (L. Tschugaeff) dans une sol. neutre de Ni, chauffée puis additionnée d'un peu d'acétate alcalin pour neutraliser l'acide du sel de Ni, un pr. volumineux rose vif de $C^8H^{14}N^4O^4Ni$ (différence avec Co).

Chalumeau. — Au F. O. avec le borax, on a une perle violacée à chaud, brun rouge à froid ; au F. R. une perle grise (Ni en suspension). Avec le sel de phosphore, au F. O., on a une perle rouge pourpre à chaud, plus pâle à froid, ne changeant pas au F. R. S'il y a du Co avec Ni, la coloration bleue du Co, même à l'état de trace, masque celle due au Ni.

DOSAGE DU NICKEL

Le nickel se dose pondéralement, volumétriquement, ou électrolytiquement.

245. Dosage pondéral du nickel.

Le dosage pondéral du nickel se fait à l'état de Ni métallique, de NiO ou de NiS :

100 p. de NiO	correspondent à	78,58 p. de Ni.
— NiS	—	64,66 —

Le dosage à l'état de sulfate comme pour le cobalt est trop difficile à réussir pour pouvoir être recommandé, la temp. de décomposition de SO^4Ni étant trop voisine de celle où SO^3 en excès est éliminé.

a) **Précipitation à l'état d'hydrate.** — On opère exactement comme pour le cobalt, en précipitant à l'ébullition par un léger excès de potasse avec addition de Br pour obtenir Ni^2O^3 grenu noir, plus facile à laver que $Ni(OH)^2$ gélatineux, vert. En calcinant le pr. en atmosphère bien oxydante (les gaz réducteurs donnent Ni), on obtient NiO, seul oxyde du Ni stable à haute temp. ; il retient un peu d'alcali (surtout si l'on n'a pas employé Br) et si l'on veut un dosage rigoureux, il faut faire la transformation en Ni métallique comme pour Co (243 *a*).

b) **Précipitation à l'état de sulfure.** — On opère exactement comme pour le cobalt en précipitant soit par Am^2S, soit par H^2S (243 *b*). Le pr. de NiS est, ou bien dissous par l'E. R. et reprécipité à l'état de $Ni(OH)^2$, ou bien chauffé au rouge avec S en excès dans un double creuset pour obtenir NiS exact (comme pour avoir CoS).

246. Dosage volumétrique du nickel.

On peut employer deux méthodes différentes, suivant que Ni est en sol. amm. de $Ni(OH^2)$, ou précipité à l'état de Ni^2O^3 (après séparation du cobalt dans l'un ou l'autre cas).

a) **Nickel en solution ammoniacale** (méthode de Moore). — La liq. bleue est traitée par une sol. titrée de KCy et devient incolore quand tout Ni est transformé en cyanure double.

On peut employer divers indicateurs pour marquer nettement la fin de la réaction. Le plus simple est de mettre une goutte de KI dans la sol. amm. de nickel et une goutte de NO^3Ag dans le cyanure : il se forme à chaque addition du cyanure un précipité de AgI, qui se dissout instantanément lorsque KCy est en excès par rapport au cyanure double de Ni et K.
On opère par comparaison avec des liqueurs titrées de nickel.

b) **Ni^2O^3 précipité** (méthode de Mohr). — Le pr. de Ni^2O^3 hydraté obtenu à chaud par Br et un alcali en léger excès étant bien lavé, on fait passer le pr. dans une fiole : on y verse un excès de sol. de KI puis un peu d'SO^4H^2 dilué, et on laisse s'achever à froid la réaction :

$$Ni^2O^3 + 2KI + 3SO^4H^2 = 2SO^4Ni + SO^4K^2 + 3H^2O + 2I.$$

Dès que le pr. de Ni^2O^3 a disparu, on dose l'iode libre au moyen d'une sol. décinormale d'hypo. versée jusqu'à décoloration de la liqueur. Quand celle-ci n'est plus que jaune paille, on y verse 1 cmc. d'empois d'amidon frais et on continue l'addition de l'hypo. jusqu'à décoloration complète. Cette méthode est très exacte, et s'applique au cas de la séparation de Ni et Co par la méthode de Liebig (249 *c*).

247. Dosage électrolytique du nickel.

Le dosage électrolytique du nickel est fréquemment employé dans les laboratoires industriels. Les meilleurs procédés sont ceux où l'on a recours à l'électrolyse des sol. de sulfate double ammoniacal (Gibbs) ou d'oxalate double amm. (Classen) : avec de semblables sol. et un courant convenable, on obtient un bon dépôt brillant, de couleur claire, très adhérent, différant peu du platine sur lequel on l'a déposé.

a) **A l'état de sulfate double ammoniacal.** — Le nickel separé des autres métaux (Co excepté) est mis en sol. sulfurique et on ajoute un excès d'amm. La présence des chlorures et surtout des azotates serait nuisible ; p. e. (Frésénius) au liq. contenant 0gr,5 de Ni à l'état de sulfate, on ajoute 15 à 20 cmc. d'une sol. d'amm. à 30 p. 100 plus 40 cmc. d'amm. (de d = 0,96) : on étend à 150 cmc. environ, et on électrolyse à la temp. ordinaire. On emploie un courant $ND_{100} = 0,7$ ampère au maximum, si l'on opère à la temp. ordinaire ; 2 éléments Bunsen montés en tension conviennent bien. Il suffit de quelques heures à la temp. ordinaire pour précipiter complètement le nickel ; à 50° ou 60° avec un courant de 1,5 amp., on a le dépôt en 1 h.
On vérifie la fin de l'opération en prélevant quelques gouttes qu'on met avec une goutte d'Am^2S ; il ne doit pas se produire de coloration brune. On ne doit pas

interrompre le courant pour laver le dépôt métallique dont la dessiccation s'effectue comme pour le fer (eau bouillie, alcool et dessécher à 70°).

b) *A l'état d'oxalate double ammoniacal.* — On opère exactement comme pour le fer (211). Les conditions les meilleures sont une temp. de 60 à 70° et une densité de courant $ND_{100} = 1$ amp. On peut sans inconvénient interrompre le courant pour effectuer les lavages.

248. Séparations du nickel.

a) **Ni et alcalis.** — Si l'on n'a pas à doser les alcalis, on précipite Ni par KOH. Dans le cas contraire, on précipite Ni à l'état de NiS.

b) **Ni et alcalino-terreux.** — On précipite Ni à l'état de NiS en liq. acétique avec excès d'acétate de soude.

c) **Ni et Al.** — L'amm. ne donne pas une bonne séparation, même en répétant plusieurs fois la pr.; Al^2O^3 entraîne toujours Ni. Le mieux est de précipiter d'abord Al^2O^3 par NH^3 en excès à chaud pour séparer la majeure partie du nickel, redissoudre le pr. par HCl, puis précipiter à froid Ni par H^2S dans la liq. rendue seulement acétique, avec excès d'acétate d'amm.; le filtrat est porté à l'ébullition pour chasser H^2S, puis traité par l'amm. pour précipiter Al^2O^3. On peut aussi précipiter Ni par KOH et Br qui laissent Al en sol.

d) **Ni et Cr.** — On peut précipiter Cr seul par l'amm. à l'ébullition (l'entraînement de Ni est moindre qu'avec Al) et recommencer au besoin. On pourrait aussi se servir de Na^2O^2 par V. S.

e) **Ni et Mn.** — Par H^2S en liq. acétique avec acétate alcalin, Ni précipite seul.

f) **Ni et Fe.** — On amène d'abord Fe au maximum; s'il y a peu de fer on précipite Fe^2O^3 par l'amm., redissout et reprécipite à cause de l'entraînement de Ni; s'il y a beaucoup de fer, on emploie la méthode des acétates exactement comme pour la séparation du fer et Mn : Ni reste dans la sol. acétique et on l'y précipite par H^2S. S'il y a P^2O^5 avec Fe et Ni, on précipite Fe + P^2O^5 par Am à l'ébullition; Ni reste en sol. (redissoudre et reprécipiter au besoin). S'il y a trop de P^2O^5 pour que Fe l'entraîne, on rajoute Fe^2Cl^6 dans la liq. initiale pour qu'il ne reste plus que Ni, ou bien on précipite l'excès de P^2O^5 dans le filtrat par la mixture magnésienne en liq. amm. qui laisse Ni en sol.

On peut aussi faire la séparation par la diméthylglyoxime, comme pour Co et Ni (249 c 2°).

g) **Ni et métaux des groupes de Sn et Cu.** — Par H^2S en liq. HCl, on précipite seulement les métaux de la famille de Sn et Cu.

249. Séparation du cobalt et du nickel.

La séparation rigoureusement exacte de Ni et Co est impossible ; on a proposé de nombreux procédés dans lesquels c'est tantôt l'un, tantôt l'autre métal qui est dosé directement. Aucune méthode absolument précise ne permet de doser les deux métaux, en sorte que le plus simple est de précipiter ensemble les deux métaux, soit à l'état de sulfures, soit à l'état d'oxydes, de les peser ensemble, dans le premier cas sous forme de monosulfures après calcination en double creuset (ou bien avec courant de CO^2 en creuset de Rose), dans le deuxième cas, sous forme de métaux après réduction des oxydes dans un courant d'H ; puis on redissout les sulfures dans l'E. R., ou les métaux dans NO^3H, et l'on dose par l'une des méthodes suivantes le métal supposé en moindre qté ; on obtient l'autre par différence.

Pour des analyses très rigoureuses, il faut peser les deux métaux à l'état métallique après purification des alcalis entraînés et au besoin de la silice, ce qui est toujours plus précis que les méthodes employant les sulfures.

On indiquera d'abord les méthodes permettant le dosage des deux métaux, puis les méthodes se prêtant le mieux au dosage de Co, enfin celles convenant le mieux au dosage du Ni.

a) **Méthode se prêtant au dosage de deux métaux.** — On n'en décrira qu'une, déjà ancienne, par l'azotite de K (méthode de Fischer) et qui donne des résultats satisfaisants, à la condition qu'il n'y ait ni métaux alcalino-terreux, ni plomb en solution (auquel cas le Ni donne une azotite triple peu soluble). Seuls les métaux alcalins ne gênent pas, et il faut avoir éliminé tous les autres.

La sol. des deux métaux dans l'E. R. est fortement concentrée puis on neutralise par KOH tout l'acide libre ; on ajoute 25 à 30 cmc. d'a. acétique pour 1 gr. de métal, puis environ 10 gr. d'azotite de K en sol. concentrée neutralisée au préalable par l'a. acétique et débarrassée par filtration des flocons de SiO^2 et Al^2O^3 qui auraient pu s'y former.

On laisse reposer 24 h. dans un endroit chaud ; le cobalti-nitrite de K forme un pr. cristallin grenu jaune-brun, bien rassemblé ; on vérifie en prélevant du liq. clair avec une pipette et additionnant de NO^2K qu'il n'y a plus de pr. : s'il y en a, on reverse, rajoute une nouvelle qté de nitrite et laisse de nouveau reposer 24 h.

Le cobaltinitrite est notablement sol. dans l'eau, moins dans une sol. d'acétate de K, et à peu près insol. si l'on ajoute du nitrite à l'acétate de K. On lave donc le pr. avec une sol. d'acétate de K à 10 p. 100 avec un peu de nitrite jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de corps étrangers. On sèche le pr., le sépare du filtre, brûle celui-ci, puis traite le pr. et les cendres par HCl qui dissout bien le sel double : dans la sol.

on précipite le cobalt par la potasse. Le filtrat est bouilli avec HCl en excès pour détruire l'azotite ; Ni y est précipité par KOH, redissous sur filtre par HCl, puis reprécipité à l'état de sulfure : cette double précipitation est nécessaire pour le séparer de la grande qté de sels potassiques mélangés.

b) **Méthode où l'on dose directement le cobalt.** — La méthode la plus précise est celle d'Ilinski et Knorre au nitroso-β-naphtol. Ce corps forme avec le Ni et le Co en sol. HCl des combinaisons $(C^{10}H^6O, NO)^3Co$ et $(C^{10}H^6O, NO)^2Ni$ dont la première est insol. et la deuxième sol. dans HCl dilué.

La sol. des deux métaux est rendue excl[t] HCl si elle ne l'est déjà (on chasse au besoin NO^3H par évaporations répétées avec HCl) : on évapore à sec, verse 4 à 5 cmc. d'HCl, chauffe au B. M. et ajoute une sol. bouillante saturée de nitroso-β-naphtol dans l'a. acétique à 50 p. 100. préparée au moment de s'en servir. On laisse déposer le pr. pendant 1/2 h., s'assure que le liq. surnageant ne précipite plus par le réactif, laisse encore reposer 3 h. et filtre : on lave d'abord avec une sol. froide d'HCl à 12 p. 100, puis avec la même chaude, enfin avec de l'eau bouillante.

On sèche et calcine le pr. et les cendres du filtre dans un creuset en employant les mêmes précautions que pour le dosage du fer par le nitroso-β-naphtol (calcination du filtre encore humide, ou addition d'a. oxalique pour éviter la déflagration du pr.), puis on fait passer un courant d'H. Il reste dans le creuset le Co métallique et l'on a le Ni par différence.

Comme le pr. pèse 7 fois plus que le cobalt et est très volumineux, le pr. se prête particulièrement bien au dosage de faibles qtés de Co en présence de beaucoup de Ni.

c) **Méthode où l'on dose directement le nickel.** — 1° L'un des procédés les plus simples est celui au KCy et Br (méthode de Liebig).

Les deux métaux étant en sol. HCl ou azotique, on neutralise par KOH et ajoute KCy jusqu'à redissolution du pr., puis encore un excès de KCy, ajoute quelques gouttes de Br en laissant la liqueur bien alcaline et fait bouillir. Au bout de 1 h. tout le Ni est précipité à l'état de Ni^2O^3 hydraté, tout le Co restant en sol. à l'état de cobalticyanure. On filtre et dose Ni dans le précipité, soit pondéralement, soit volumétriquement à l'iodure de K (246 *b*).

On évalue le Co par différence, car il est assez difficile de décomposer le cobalticyanure; on peut cependant y arriver ainsi : évaporer à sec la sol. rendue HCl, reprendre par l'eau et SO^4H^2, évaporer à sec, puis reprendre encore par l'eau et reprécipiter le cobalt à l'état de CoS.

2° ***Méthode à la diméthylglyoxime.*** — Ce réactif, malheureusement très coûteux, permet de séparer fac[t] le nickel, même en faible proportion, du cobalt et des autres métaux de la famille du fer.

Pour la séparation d'avec le cobalt, il faut opérer en liq. très étendue (pas plus de 0gr,1 de métal par 100 cmc.). On part d'une liq. HCl qu'on neutralise presque par l'amm., puis on ajoute de l'acétate de Na pour saturer HCl libre, et porte à l'ébullition : dans la liq. chaude on verse le réactif (sol. alcoolique à 1 p. 100 de diméthylglyoxime) en qté telle qu'il y ait 8 à 10 fois le poids du nickel en diméthylglyoxime. Le pr. rose vif est recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau bouillante et séché à 110/120° ; le produit obtenu $C^8H^{14}N^4O^4Ni$ contient 20,32 p. 100 de Ni.

Pour séparer avec ce réactif Ni de Fe, la sol. HCl étant au maximum, on ajoute 1 gr. d'a. tartrique, étend à 250 cmc. environ, chauffe, verse le réactif en très faible

excès, puis de l'amm. qui sature HCl et produit le pr. rose de Ni sans entraîner de fer, à cause du tartrate d'amm. qui maintient celui-ci en sol.

Pour la séparation d'avec le zinc, on opère en sol. amm. avec un grand excès d'AmCl ou en liq. acétique : le zinc reste en sol. d'où l'on peut ensuite le précipiter par H^2S.

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DU COBALT ET DU NICKEL

250. Minerais.

Ces minerais peuvent, au point de vue analytique, se ramener à quatre types : l'asbolane (minerai oxydé de Nouvelle-Calédonie), la garniérite, les minerais sulfurés sans arsenic, et les minerais arséniosulfurés (cobaltine, kupfernickel). On étudiera l'analyse de chacun de ces types.

a) **Asbolane.** — Ce minerai, très complexe, a l'aspect de la pyrolusite ; il a une composition très variable : les minerais de la Nouvelle-Calédonie contiennent en moyenne 3 p. 100 de CoO, 1,25 p. 100 de NiO, 20 p. 100 de MnO^2, 30 p. 100 de Fe^2O^3, un peu de CaO, MgO et Al^2O^3, des traces de Cu, Ba, Zn, d'alcalis (dont Li^2O) avec gangue de quartz ; ils donnent une perte au feu de 35 p. 100. L'analyse complète se fait comme il suit :

On prend 2 gr. de minerai qu'on traite par HCl concentré (du Cl se dégage) ; on chauffe légèrement, étend d'eau, filtre, lave à l'eau bouillante d'abord un peu HCl puis pure ; le quartz et l'argile restent insol. et l'on filtre. Dans le filtrat on précipite Fe et Al par la méthode des acétates (204 *b*), et dans le filtrat acétique, on fait passer un courant d'H^2S qui précipite Ni, Co (et Zn) et laisse Mn en sol, avec CaO et MgO. Dans la liq. on précipite Mn par NH^3 puis Am^2S (ou par Br en liq. amm), ensuite Ca par l'oxalate d'Am et Mg par le phosphate de Na.

Les sulfures de Zn, Ni et Co sont calcinés avec S en double creuset, ou en creuset de Rose taré avec courant de CO^2 : on prend le poids total des trois sulfures, puis on les redissout par HCl avec quelques gouttes d'NO^3H. Dans la sol. on ajoute NaOH en excès, puis quelques gouttes de Br : Zn reste en sol., et on obtient des pr. de sesquioxydes de Co et Ni. Ceux-ci sont filtrés, lavés et calcinés dans un courant d'H en creuset de Rose taré, puis pesés ; d'où l'on déduit le poids total de Ni + Co. On redissout ceux-ci par NO^3H puis on dose Ni par l'une des méthodes précitées (240 *c*), et l'on a Co par différence. Zn se dose par différence en calculant le poids de (Co + Ni) S correspondant aux deux métaux ; on peut aussi comme vérification, le doser fact dans la liq. contenant NaOH avec Br. Pour cela on sature par HCl, fait bouillir, rend exclt acétique et précipite à l'état de ZnS comme on l'indiquera au zinc (253).

Dosage industriel de Co seul. — Le pr. des trois sulfures (Ni, Co, Zn)S obtenu comme précédemment est redissous par HCl additionné d'un peu d'a. azotique. Dans la dissol. on ajoute 20 cmc. d'H^2O^2 à 10 vol. puis de la soude et on fait bouillir : on a un pr. de Co^2O^3 aq. + Ni $(OH)^2$ qu'on lave, et on dose dans ce pr. le Co^2O^3 par la méthode de Mohr (246 *b*) ; le nickel ne s'oxydant pas par H^2O^2 ne gêne pas pour le dosage de Co^2O^3 qui se fait exactement comme celui de Ni^2O^3.

b) **Garniérite.** — La garniérite est un hydrosilicate double de Ni et Mg avec fer, et quartz disséminé en sus de la silice du silicate ; elle est fac[t] attaquable par HCl ou NO^3H.

Composition moyenne (sans quartz) d'une garniérite :

Eau	22 p. 100
SiO^2	38 —
FeO	7 —
NiO	18 —
MgO	15 —
	100 p. 100

Il y a quelquefois des traces de Co, Cu et Al^2O^3 ou CaO. L'analyse se fait comme il suit :

Dans une première opération, on dose l'eau par calcination de 1 gr. au rouge vif.

Pour les autres éléments, on prend 2 gr. qu'on attaque par l'E. R., évapore à sec pour insolubiliser SiO^2 + quartz qu'on calcine ensemble et pèse (si l'on veut connaître SiO^2 du silicate, on redissout SiO^2 par KOH). On précipite Cu par H^2S dans la liq. HCl (le plus souvent il n'y a pas de pr. noir de CuS). On fait bouillir pour expulser H^2S, puis ajoute un peu d'a. nitrique et chauffe pour peroxyder le fer. On applique la méthode des acétates et précipite Fe^2O^3 + Al^2O^3. Dans le filtrat acétique chaud, on fait passer un courant d'H^2S pour (Ni + Co)S : dans le nouveau filtrat, on dose Ca et Mg par les méthodes habituelles.

Les sulfures de Ni + Co sont calcinés en double creuset et pesés ensemble, puis on dose le Co au nitroso-β-naphtol, ou, à défaut de ce réactif, par NO^2K (249).

c) **Minerais sulfurés de nickel et cobalt (sans As ni Sb).** — A cette catégorie appartiennent les pyrites magnétiques nickélifères, généralement très pauvres, contenant en moyenne 1,5 p. 100 de Ni, 0,25 p. 100 de Co, avec 50 p. 100 de FeS^2 et autant de gangue silicatée (serpentine ou amphibole contenant SiO^2, CaO, MgO, FeO et quartz).

Le dosage du soufre se fait sur 1 gr. de minerai par la méthode de Lunge (82 *b*) comme pour une pyrite de fer ; Ni et Co restent dans la sol. amm. quand on précipite le fer par l'amm. et ne gênent pas ensuite pour la pr. de SO^4Ba.

Les métaux se dosent sur 2 à 3 gr. qu'on attaque par l'E. R. très HCl ; on évapore à sec et reprend par HCl qui laisse insol. la gangue qu'on pèse. Le filtrat HCl contenant Fe, Co, Ni, Ca, Mg, etc. est traité exactement comme dans l'analyse de l'asbolane (362 *a*).

d) **Minerais arsénio-sulfurés de nickel et cobalt.** — A cette classe appartiennent tous les minerais sulfurés habituels de Ni ou Co, qui contiennent, outre ces deux métaux, As, Fe, Pb, Zn, Cu et Sb, avec gangue quartzeuse ; ils sont souvent très argentifères (cobaltine du Canada, nickel gris, etc.).

Pour l'analyse complète de ces minerais, on procède exactement comme pour celle des *cuivres gris* (275 *c*) dont les éléments sont les mêmes que ceux des minerais arsénio-sulfurés de Ni et Co, et qui n'en diffèrent que par les proportions relatives de ces éléments.

251. Produits d'art du nickel.

a) **Mattes et speiss.** — Les mattes et speiss des traitements métallurgiques s'analysent comme les minerais sulfurés ou arséniés suivant qu'ils contiennent ou non de l'arsenic.

b) **Nickel métallique.** — Le nickel commercial en lingots contient Cu, Zn, Pb, Mn, Fe, As, S, C combiné, C graphitique, SiO^2, etc.

La méthode d'analyse des cuivres gris (275 *c*) s'applique au produit de l'attaque du métal par l'E. R. et reprise par HCl pour expulser NO^3H. La silice et le graphite restent insol. et on les dose comme pour le fer. Le carbone combiné s'obtient en attaquant un fort poids par HCl et faisant passer l'H dégagé avec les hydrocarbures sur CuO chauffé au rouge, et faisant absorber le CO^2 produit, par KOH en tubes tarés.

Le nickel laminé contient seulement en général Fe, Co, Mn, Zn et Cu.

c) **Alliages de nickel.** — Ils contiennent toujours du cuivre, ou Cu et Zn : leur analyse sera examinée à propos du cuivre.

ZINC

Zn = 65,37

Etat naturel. — Les principaux minerais de zinc sont la *blende* ZnS et la *calamine*, nom sous lequel on désigne communément les carbonates et les silicates de zinc généralement associés ensemble, savoir : la *smithsonite* CO^3Zn, l'*hydrozincite* $3ZnO,CO^2$, 2 aq., la *willémite* $SiO^2,2ZnO$ et la calamine SiO^2, 2ZnO, aq. On connaît aussi la *zincite* (Zn, Mn)O, la *franklinite* (Zn, Fe, Mn) O,Fe^2O^3, la *gahnite* ZnO,Al^2O^3, et des minéraux plus rares : sulfates, phosphates, arséniates, carbonates complexes, etc.

252. Propriétés analytiques du zinc et de ses composés.

Le zinc est toujours divalent dans ses composés, et on ne lui connaît pas de degré d'oxydation plus élevé que ZnO (du moins, stable). Comme métal, il a beaucoup d'analogies avec Mg et est volatil au R. V. comme lui ; par suite comme son oxyde est réductible par CO au rouge, on doit avoir soin de ne calciner son oxyde qu'en atmosphère très oxydante. Comme métal, il est très réducteur et souvent employé en analyse pour ramener des sol. salines au minimum d'oxydation.

Son oxyde ZnO a des propriétés communes avec MgO et Al^2O^3 ; il est franchement basique comme MgO dans ses sels, qui sont aussi

stables que ceux de Mg, il déplace NH^3 de ses sels comme les bases fortes et précipite Fe^2O^3. Son hydrate forme, comme Mg, avec NH^3, des bases complexes donnant des sels très sol. et très stables et, d'autre part, il se dissout fac[t] dans les alcalis (comme Al^2O^3) en donnant des zincates (ZnO,K^2O) assez stables. Cette propriété fait que Zn se dissout à l'ébullition dans une lessive alcaline en dégageant H (comme Al).

L'oxyde anhydre ZnO s'obtient par combustion de Zn à l'air, calcination de sels à acides volatils ou de l'hydrate, grillage de sulfure, etc. : il est blanc à froid, jaune à chaud, insoluble dans l'eau, insol. dans NH^3, sol. dans les acides, fac[t] réduit par H,CO et les matières organiques. Chauffé avec AmCl, il se volatilise aisément sous forme de $ZnCl^2$.

L'hydrate Zn(OH)² obtenu par pr. d'un sel de Zn par KOH est blanc, gélatineux, sol. dans les alcalis, sol. dans l'amm., même sans addition d'AmCl. Les zincates alcalins en solution laissent déposer à la longue à l'ébullition de l'oxyde mélangé d'alcali qui se redissout au refroidissement (avec NH^3, s'il y a eu ébullition prolongée, une partie de $Zn(OH^2)$ reste insol.).

Le sulfure ZnS est beaucoup moins sol. dans les acides que les autres sulfures du groupe du fer. Les sol. neutres des sels à acides forts ($ZnCl^2$ p. e.) laissent précipiter la totalité de leur zinc par H^2S pour une dilution facile à atteindre en pratique (200). S'il n'y a comme acide libre que de l'a. acétique, la précipitation est totale ; elle est également complète même en liq. oxalique faiblement acide. Pour l'empêcher complètement en liqueur HCl, il faut une liq. franchement acide et il est fac[t] entraîné, même en liq. très acide, s'il y a des métaux de la famille du cuivre : pour l'empêcher alors complètement, il faut au moins 5 p. 100 d'HCl libre à chaud, et beaucoup plus à froid. Zn fait ainsi la transition au cadmium.

ZnS préparé par V.H. est hydraté et très oxydable à l'air s'il a été précipité à froid ; obtenu à chaud, il peut être conservé assez longtemps sans altération dans un entonnoir recouvert d'une lame de verre. C'est un sulfure très colloïdal, surtout si la pr. a lieu en liq. étendue et froide ; il forme même des sol. avec H^2S au début de la pr., car il ne se rassemble pas tout de suite et est impossible à laver alors avec de l'eau pure, avec laquelle il reforme des sol. colloïdales. Quand on le laisse digérer, il devient moins gélatineux et plus opaque, par suite plus facile à laver. La chaleur favorise cette transformation ; elle est

encore plus rapide, quand ZnS est précipité en même temps qu'un sulfure dense et non colloïdal comme HgS. La présence de sels ammoniacaux, notamment de l'azotate, rend le lavage plus facile.

ZnS desséché se transforme en ZnO par grillage ; si l'air accède rapidement, il y a formation de SO^4Zn qu'on ne peut décomposer complètement que par un chauffage très prolongé au rouge blanc.

Caractères distinctifs des sels de zinc. — Les sels de zinc sont incolores, peu hydrolysés (légèrement acides au tournesol). Ils ont une tendance marquée à former des sels doubles ammoniacaux solubles.

H^2S. — Pr. blanc gélatineux de sulfure dans les sol. neutres : partiel si le liq. est concentré et l'acide fort, total, si la liq. est neutre, très étendue, sans acide fort libre, ou s'il n'y a que de l'a. acétique libre, ou de l'a. oxalique libre en faible qté. Tous les sels à acide minéral fort précipitent complètement si on les a additionnés au préalable d'un excès suffisant d'acétate alcalin.

Sulfures alcalins. — Pr. blanc de sulfure insol. dans un excès de R., insol. dans KOH, l'amm. et l'a. acétique ; sol. dans HCl, NO^3H et SO^4H^2.

Alcalis (KOH ou NaOH). — Dans les solutions exemptes de sels amm., pr. blanc gélatineux d'hydrate sol. dans un excès de R. S'il y a d'autres hydrates précipités insol. dans un excès de R., il y a entraînement de zinc. AmCl ne reprécipite pas ZnO d'une solution alcaline avec KOH en grand excès (différence avec Al^2O^3).

Ammoniaque. — Pr. blanc sol. dans un excès de R., reprécipitant partiellement à chaud ; pas de pr. si le liq. était primitivement acide (sel double formé au fur et à mesure de l'addition d'amm.).

Eau de chaux. — Pr. cristallin tout à fait insol., avec un grand excès de R.

CO^3Na^2. — Pr. blanc d'hydrocarbonate, insol. dans un excès de R.

CO^3Am^2. — Pr. blanc sol. dans un excès de R ; par ébullition la liq. reprécipite partiellement ZnO.

CO^3Ba. — Pas de pr. (sauf avec le sulfate).

PO^4Na^2H. — Pr. blanc sol. dans les acides, les alcalis et l'ammoniaque (différence avec Mn). Rien s'il y a au préalable AmCl + NH^3 (différence avec Mg).

Acide oxalique. — Pr. blanc cristallin lent en liq. étendue ; sol. dans les alcalis et les acides.

KCy. — Pr. blanc de $ZnCy^2$ sol. dans un excès de R. (reprécipité par Na^2S s'il n'y a pas un trop grand excès de KCy).

Prussiate jaune. — Pr. blanc, insol. dans HCl étendu, un peu sol. dans HCl concentré, insol. dans NH^3.

Prussiate rouge. — Pr. jaune orangé sol. dans HCl, très sol. dans l'amm.

Chalumeau. — ZnO ou ses sels, mélangés avec CO^3Na^2 et chauffés au F. R. sur charbon donne une auréole jaune à chaud, blanche à froid. Humecté d'azotate de Co et rechauffé au F. O., ZnO devient vert après refroidissement. Avec le borax ou le sel de phosphore, on obtient des perles incolores.

DOSAGE DU ZINC

Le dosage du zinc se fait pondéralement, volumétriquement ou électrolytiquement. Pour des analyses très exactes, les méthodes pondérales sont préférables lorsqu'on n'a pas une très grande pratique des dosages volumétriques, mais elles exigent des précautions minutieuses dans le traitement du pr., surtout avec ZnS; pour des analyses rapides industrielles, les méthodes volumétriques sont les plus employées.

253. Dosage pondéral du zinc.

La précipitation du zinc se fait le plus souvent sous forme de sulfure qu'on transforme ordinairement en oxyde ZnO par grillage, ou qu'on amène, plus rarement, à l'état de ZnS anhydre. On le précipite quelquefois sous forme de carbonate que l'on calcine pour obtenir ZnO. Enfin, dans certains cas, on le précipite à l'état de phosphate ammoniaco-zincique qui, calciné, se transforme en pyrophosphate $P^2O^7Zn^2$:

100 p. de	ZnO	correspondent à	80, 34 p.	de Zn.
—	ZnS	—	67,09	—
—	$P^2O^7Zn^2$	—	42,90	—

a. **Précipitation à l'état de carbonate.** — Cette méthode ne peut s'employer que si l'on n'a avec Zn aucun métal précipitant par CO^3Na^2, ni de sels amm. qui maintiendraient CO^3Zn en solution; son emploi est donc très limité dans les analyses minérales.

La sol. acide (HCl, NO^3H ou SO^4H^2), suffisamment étendue, est chauffée à l'ébulli-

tion en capsule de porcelaine, et on ajoute CO^3Na^2 en excès aussi faible que possible, fait bouillir quelques min. pour bien expulser CO^2 libre (CO^3Na^2 à froid précipite en effet Zn sous forme d'hydrocarbonate avec dégagement de CO^2 qui redissout le Zn sous forme de bicarbonate). On décante le liq. clair sur filtre, fait de nouveau bouillir avec de l'eau et décante (répéter trois fois pour éliminer les alcalis); on finit par jeter le pr. sur filtre et lave complètement à l'eau bouillante. On sèche, sépare le pr. du filtre, humecte celui-ci avec NO^3Am en sol. saturée, resèche et calcine (NO^3Am est nécessaire pour éviter la réduction de ZnO par le filtre); on ajoute les cendres au pr., calcine et pèse. La présence de AmCl dans l'eau-mère ne gêne pas comme dans la pr. sous forme de ZnS, parce que Co^3Zn est beaucoup plus facile à laver que celui-ci.

L'eau-mère peut retenir un peu de Zn en sol. (la solubilité de CO^3Zn dans l'eau pure est de 1/45.000) ; le vérifier par Am^2S, et ajouter au besoin le pr. grillé au premier. Comme le pr. de CO^3Zn entraîne fact les alcalis, il faut vérifier avec le tournesol que le pr. grillé n'est pas alcalin.

b. **Précipitation à l'état de sulfure.** — C'est le mode le plus fréquemment employé parce qu'il est applicable en présence de sels amm. et permet de séparer le Zn des métaux non précipitables par H^2S en liq. acétique. La précipitation peut se faire soit par Am^2S, soit par H^2S. La liq. initiale peut être sulfurique, azotique ou HCl; le mieux est qu'elle soit seulement azotique pour éviter la présence dans le pr. de ZnS (très gélatineux et impossible à laver complètement) de AmCl qui volatilise du zinc sous forme de $ZnCl^2$ pendant le grillage du filtre (ce dont on s'aperçoit à la frange bleu-verdâtre qui borde la flamme), ou de SO^4Am^2 difficile à volatiliser complètement et dont l'amm. à haute temp. produit de l'hydrogène réduisant ZnO.

1° Par Am^2S. — La présence de sels amm. favorisant le pr. de ZnS, on ajoute quelques gr. de nitrate d'amm. à la liq., si elle est très peu acide, puis sature par NH^3 et ajoute un léger excès d'amm., le tout dans un ballon pas trop grand. On ajoute alors Am^2S incolore ou très peu jaune, achève de remplir le ballon avec de l'eau chaude et l'on porte à 100°, ferme le ballon, puis abandonne 24 h. en lieu chaud, le pr. se faisant plus vite et étant moins colloïdal à chaud qu'à froid.

Le lavage du pr. de ZnS s'opère de la façon suivante : on décante dans un ballon et on remplace l'eau-mère par une sol. de NO^3Am, destiné à empêcher ZnS de former des sol. colloïdales; on lave ainsi deux ou trois fois par décantation, jette sur filtre, d'abord les eaux de décantation puis le pr. lui-même, et lave sans désemparer avec une solution d'azotate d'amm. additionnée de quelques gouttes de Am^2S, en ayant soin de recouvrir l'entonnoir avec une lame de verre (pour éviter l'oxydation et la formation d'hyposulfite de zinc soluble qui traverserait le filtre). Le lavage doit être d'autant plus soigné que la liq. initiale contenait plus de AmCl.

2° Par H^2S. — On peut aussi faire la précipitation par un courant rapide d'H^2S en liq. exclt acetique et chaude (acétate de Na ajouté à la liq. acide presque neutralisée par NH^3), on laisse reposer de même dans un endroit chaud et lave avec une sol. de nitrate d'amm., additionnée d'un peu d'H^2S. On peut même terminer le lavage par de l'eau pure avec un peu d'H^2S seulement sans faire de sol. colloïdale si la digestion à chaud a été assez prolongée. Le lavage du ZnS ainsi précipité par H^2S en liq. acétique peut donc être beaucoup plus complet qu'avec la pr. par Am^2S, et c'est par suite la pr. par H^2S qui doit être préférée quand elle est possible.

Si cela ne gêne pas, on peut avant de précipiter par H^2S en liq. acétique, ajouter

une certaine qté de chlorure mercurique qui précipite en même temps que ZnS, favorise la transformation de ZnS colloïdal en sulfure grenu et permet son lavage à l'eau pure avec un peu d'H^2S sans pseudosolution ; dans les calcinations ultérieures, le HgS produit se volatilise et ne gêne pas.

Le procédé suivant facilite également beaucoup le lavage, tout en préparant le traitement ultérieur du pr. A la liq. acétique de zinc on ajoute 0gr,5 à 1 gr. de soufre pur en poudre fine, porte à l'ébullition, et fait passer le courant d'H^2S en agitant le ballon pour bien émulsionner le soufre : le ZnS produit est enrobé dans les grains de soufre et l'on obtient un pr. grenu se lavant bien mieux que le sulfure seul ; de plus on a ainsi incorporé au ZnS et au filtre du soufre en excès, ce qui donne les conditions les plus favorables pour obtenir ZnO ou ZnS sans pertes (G. C.).

Dans tous les cas, le filtre est séché à 100-105° (pas plus s'il y a du soufre libre qui fondrait à plus haute temp.). Le pr. est détaché aussi complètement que possible du filtre, celui-ci, coupé en petits morceaux, est placé dans une capsule de porcelaine tarée, avec une pincée de soufre pur (si la pr. n'a pas été faite en présence de soufre en poudre) ; on recouvre d'un couvercle, et chauffe très lentement au rouge naissant pour carboniser le filtre : grâce à la présence du soufre en excès, les sels amm. et les hydrocarbures sont éliminés sans que le zinc, constamment maintenu à l'état de sulfure, soit volatilisé. On découvre ensuite la capsule et grille le filtre charbonné en atmosphère bien oxydante jusqu'à ce que le résidu soit bien blanc à froid.

On traite alors les cendres et le pr. détaché tout d'abord, pour obtenir soit ZnO, soit ZnS.

Pesée sous forme de ZnO. — On ajoute dans la même capsule le pr. aux cendres, du filtre, avec une pincée de soufre, replace le couvercle, chauffe comme précédemment au rouge naissant pour volatiliser les sels amm. sans que le zinc s'oxyde, puis on déplace un peu le couvercle pour laisser entrer un peu d'air (un trop grand accès immédiat d'air donnerait SO^4Zn difficile à décomposer) et on chauffe progressivement au moufle, à l'entrée. Puis quand on a chauffé quelques min. au R. S., on enlève le couvercle, pousse au fond du moufle et chauffe 1/2 h. au R. V. (vérifier après pesée s'il reste SO^3 par reprise au moyen d'HCl et précipitation par $BaCl^2$). L'atmosphère du moufle doit être bien oxydante pour éviter la réduction de ZnO pendant la calcination.

Pesée sous forme de ZnS. — On chauffe le pr. et les cendres du filtre avec de la fleur de soufre en creuset de Rose taré, dans un courant d'H d'abord 5 à 10 min. au R. S. puis autant au R. V. Le dosage sous forme de ZnS est plus précis et plus sûr qu'à l'état de ZnO, car on est certain de ne pas laisser dans le pr. de SO^4Zn.

En opérant avec les précautions ci-dessus indiquées, la perte due à la volatilisation du zinc ne dépasse pas quelques millièmes de la teneur : elle peut atteindre plusieurs centièmes si l'on n'évite pas l'action des sels amm. et du papier du filtre sur le ZnS oxydé.

c. **Dosage à l'état de pyrophosphate** (Méthode de K. Voigt). — On doit partir d'une liq. amm. ne contenant que Zn et des sels amm. sans aucun autre élément qui puisse donner un phosphate insol. en liq. amm. ou neutre (*Zeit. angew. Ch.*, **22**, 2280 ; 1909).

Il faut donc se débarrasser d'abord de métaux de la famille de Sn et Cu par H^2S en liq. HCl, chasser H^2S, et oxyder la sol. par NO^3H, puis précipiter Fe, Al et Mn par l'amm. et Br (double précipitation pour ne pas laisser de Zn dans le pr.). On se débarrasse ensuite des alcalino-terreux par CO^3Am^2 en liq. très ammoniacale, puis de Mg par le phosphate d'amm. qui précipite PO^4AmMg exempt de Zn, si la liq. renferme une qté suffisante de NH^3. Le filtrat est chauffé au B. M. pour chasser NH^3 et, la liq. étant neutre au tournesol, on obtient un pr. complet de zinc sous forme de PO^4AmZn ; on filtre, lave à l'eau chaude, sèche, calcine et pèse $P^2O^7Zn^2$. L'avantage de cette méthode est que le Zn se présente sous une forme telle que le papier du filtre ne peut agir sur le pr. pour volatiliser du zinc ; mais le phosphate amm.

de zinc est un peu sol. dans l'eau-mère et l'on perd toujours quelques mgr. de zinc (G. C.).

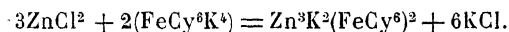
254. Dosage volumétrique du zinc.

De nombreuses méthodes ont été proposées ; aucune n'est parfaite, mais comme les dosages pondéraux sont très longs et d'une exécution difficile, ce sont les procédés volumétriques, plus rapides, qui sont le plus fréquemment employés dans les laboratoires industriels. En opérant toujours par comparaison avec une sol. de zinc de titre connu ou *titre* contenant à peu près la même qté de zinc que l'essai, on peut d'ailleurs obtenir des résultats concordant avec les meilleures méthodes pondérales (34 *b*).

Les deux méthodes les plus employées sont le procédé Schaffner au sulfure de Na et le procédé Galetti-Fahlberg au ferrocyanure de K.

a. **Procédé Schaffner.** — Le zinc ayant été amené en sol. ammoniacale, ne contenant pas d'autre métal précipitable par les sulfures alcalins, on y verse du Na^2S en agitant constamment et prélevant de temps en temps une goutte, qu'on dépose sur un papier glacé au carbonate de Pb et qu'on lave avec un jet de pissette au bout d'un temps déterminé : dès que Na^2S est en excès, il se produit sur le papier une tache brune dont l'intensité croît avec l'excès de sulfure. On opère exactement de même sur un « titre » contenant une qté connue de zinc, en terminant pour l'essai et le titre sur une tache d'égale intensité : le rapport des volumes versés multiplié par le poids de zinc en sol. dans le titre donne la teneur cherchée.

b. **Procédé Galetti-Fahlberg.** — Il consiste à précipiter le zinc en sol. faiblement HCl par un excès de ferrocyanure de K à chaud et à titrer en retour l'excès de ferrocyanure par une sol. de $ZnCl^2$ de teneur connue, en se servant comme indicateur à la touche d'azotate d'urane, qui donne avec le ferrocyanure une coloration rouge foncé. La réaction est la suivante :

$$3ZnCl^2 + 2(FeCy^6K^4) = Zn^3K^2(FeCy^6)^2 + 6KCl.$$

Nota. — Des deux méthodes précitées, c'est la méthode Schaffner qui paraît donner les résultats les plus précis (G. Chesneau, *Rapport à la commission internationale des analyses*, Congrès de Londres ; 1909) : c'est celle dont on décrira plus loin, pour l'analyse industrielle des minerais de zinc, le mode opératoire suivi à la Sté de la Vieille-Montagne (257) ; pour la méthode Galetti-Fahlberg, nous renvoyons au Manuel d'analyse chimique de E. Prost (p. 180 : C. Béranger, éd.).

255. Dosage électrolytique du zinc.

Le zinc déposé électrolytiquement sur le platine forme un alliage avec celui-ci et, après dissol. du zinc, il reste une poudre noire de platine très divisé, inattaquable, qu'on ne peut enlever qu'en usant l'électrode par frottement, ce qui la détériore : aussi vaut-il mieux d'abord faire sur l'électrode un dépôt électrolytique de Cu ou d'Ag (comme il sera dit à ces métaux), et on tare les électrodes avec cet enduit protecteur.

On a proposé un grand nombre de méthodes différentes : l'une des meilleures est le procédé Riche consistant à électrolyser le sulfate double de Zn et d'Am. qui donne un dépôt adhérent et permet un dosage exact. La liq. initiale, généralement azotique et qui ne doit contenir que quelques décigrammes de métal (sans fer, nickel, cuivre, etc...), est neutralisée par l'amm., puis on ajoute 5 gr. de SO^4Am^2 et 3 à 6 gouttes d'SO^4H^2 très dilué.

On opère avec 2 éléments Bunsen (4 volts et 0,2 amp.), rajoute au bout de 2 h. 4 à 5 gr. de SO^4Am^2 et l'on continue encore 2 h. environ. On constate la fin de l'opération en prélevant une petite q^té^ de liq. et essayant par $FeCy^6K^4$.

Les dernières traces de métal, comme pour le dosage du Fe et du Ni, sont lentes à se précipiter, d'où nécessité d'augmenter l'intensité du courant à la fin, ou de prolonger l'électrolyse. Le zinc est sous forme d'un dépôt blanc bleuâtre très adhérent ; il doit être lavé à l'eau puis à l'alcool, à circuit fermé, séché à l'étuve et pesé.

Nissenson (*Chem. Zeitg.;* 1905) obtient des résultats très précis en prenant comme électrolyte une sol. amm. de zinc additionnée de 5 gr. d'a. tartrique, avec cathode en tamis de laiton recouvert au préalable d'un dépôt de mercure : on opère en liq. chaude avec $1^a,6$ et $3^v,6$ (durée : 1 h. 1/4 avec 0 ^{gr},6 de zinc).

256. Séparations du zinc.

a. **Zinc et métaux alcalins ou alcalino-terreux.** — La séparation se fait fac^t^ par H^2S en liq. acétique.

b. **Zinc et alumine.** — La méthode la plus précise est celle des azotates de Sainte-Claire-Deville (185 *c* 2°) appliquée au pr. d'alumine (avec un peu de Ca, Mg, Zn entraîné) obtenu par l'amm. ajoutée dans la sol. HCl bouillante. Le pr. redissous par l'a. azotique est évaporé à sec dans une capsule de porcelaine, puis chauffé à 180° et repris par NO^3Am concentré à l'ébullition qui redissout Ca, Mg et Zn entraînés : on rajoute la liq. au premier filtrat et précipite le zinc par H^2S en liq. acétique.

c) **Zinc et Mn.** — La séparation se fait par H^2S en liq. acétique. S'il y a peu de Mn et beaucoup de zinc, il est préférable de précipiter Mn par H^2O^2 et l'amm. en excès à l'ébullition (redissoudre le pr. de Mn^6O^{11} et

recommencer l'opération pour le purifier du zinc entraîné) :le zinc reste dans la sol. amm.

d) **Zinc et fer.** — On ne peut pas employer H^2S en liq. acétique parce que ZnS entraîne toujours du fer. On fait habituellement la séparation par l'ammoniaque en liq. HCl où le fer a été peroxydé au préalable et où l'on ajoute un grand excès d'AmCl pour maintenir le zinc en sol. : Fe^2O^3 entraîne quelques millièmes de ZnO et il faut répéter l'opération une deuxième fois pour une séparation exacte. Le mieux est de verser la sol. HCl de Fe^2O^3 et Zn déjà presque exactement neutralisée par l'amm. dans de l'amm. chaude pour restreindre le plus possible l'entraînement du zinc dans l'hydrate ferrique.

S'il y a beaucoup de fer par rapport au zinc, il est préférable d'opérer par la méthode des acétates, deux fois répétée (204 *b*).

e) **Zinc et Ni, Co.** — La séparation est difficile ; on peut employer l'une des deux méthodes suivantes :

1° Par KOH et Br. — On précipite les 3 métaux à l'état de sulfures en liq. excl[t] acétique et étendue, et pèse les 3 sulfures calcinés en creuset de Rose avec soufre dans un courant de CO^2. On reprend les sulfures par NO^3H, ajoute KOH, chauffe, et ajoute Br, KOH restant en excès : il se produit un pr. de peroxydes de Co et Ni qu'on lave, calcine dans un courant d'H et pèse à l'état de Co et Ni : d'où l'on déduit (Co, Ni)S, et par différence ZnS. On peut aussi précipiter Zn par H^2S dans la lessive de potasse rendue acétique.

2° Méthode de Riban. — On ajoute un grand excès d'*hyposulfate alcalin* à la sol. HCl aussi peu acide que possible, et dans la liq. froide, on fait passer un courant d'H^2S : ZnS précipite seul, très blanc. On rend excl[t] acétique le filtrat par addition d'acétate alcalin en excès (l'acide hyposulfurique étant plus énergique que l'acide acétique déplace celui-ci) et l'on précipite Ni et Co par H^2S en liq. chaude.
La méthode est précise mais exige un réactif coûteux.

f) **Séparations électrolytiques.** — On indiquera seulement le principe de quelques séparations par électrolyse (Hollard) :

Zn et Fe. — Par SO^2 puis KCy et NaOH, on fait passer le fer à l'état de ferrocyanure, tandis que Zn reste à l'état de zincate alcalin ; on électrolyse à froid sur cathode recouverte de cuivre où se dépose le zinc.

Zn et Ni. — On part d'une sol. de sulfates ; on fait passer le zinc à l'état de nitrozincite d'ammoniaque $Am^2[(NO^2)^4Zn]$ par $NO^3Am + SO^2$ à chaud, qui ne donnent pas de complexe semblable avec Ni ; on ajoute de l'amm. et électrolyse à chaud : Ni se dépose seul.

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DE ZINC

257. Essais industriels des minerais de zinc.

On faisait autrefois dans les usines des essais par V. S. calqués sur les procédés métallurgiques : ces essais sont aujourd'hui abandonnés et remplacés par des

méthodes volumétriques. Voici comment se fait l'essai au sulfure de sodium à la Vieille-Montagne par la méthode dite *aux deux burettes* (G. Chesneau, *loc. cit.* 254) :

Méthode de la Vieille-Montagne. — Le titrage se fait toujours sur 0,5 gr. de minerai.

On part de 1gr,25 bien porphyrisé et séché à 100°, qu'on attaque en capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir par un mélange de 15 cmc. d'HCl et 5 cmc. d'NO^3H, pour les calamines et les blendes grillées ; pour les blendes crues, on commence l'attaque par 15 cmc. d'HCl, chauffe, et quand H^2S ne se dégage plus, on ajoute 10 cmc. d'NO^3H.

Dans tous les cas, on évapore à sec, reprend par 5 cmc. d'HCl, redessèche (après avoir ajouté au besoin quelques gouttes d'SO^4H^2 pour les minerais difft attaquables) et reprend finalement par 5 cmc. d'HCl, laisse digérer à chaud, ajoute 30 cmc. d'eau, chauffe jusqu'à dissol. du fer, verse dans la sol. chaude 70 cmc. d'eau froide saturée d'H^2S, et chauffe doucement pour rassembler les sulfures.

Dans ces conditions, avec une liq. chaude à 5 p. 100 d'HCl, Pb, Cu, Sb et As sont précipités ; le zinc reste dissous avec un peu de cadmium, dont la teneur est toujours insignifiante.

On jette sur petit filtre sans plis et lave avec 100 cmc. d'eau chaude à 5 p. 100 d'HCl et un peu d'H^2S ; on reçoit le filtrat dans un ballon jaugé de 1/2 lit. On fait bouillir jusqu'à expulsion d'H^2S, puis ajoute 5 cmc. d'NO^3H pour peroxyder le fer, et 5 cmc. d'HCl pour qu'il y ait au total 15 cmc. d'HCl. Lorsque le liq. est froid, on verse 60 cmc. d'amm. concentrée (plus 10 cmc. d'eau oxygénée si le minerai est manganésifère).

On prend d'autre part comme titre un poids de zinc pur aussi voisin que possible de celui contenu dans les 1gr,25 de minerai et on le dissout dans 15 cmc. d'HCl + 5 cmc. d'NO^3H dans un ballon jaugé de 1/2 lit., ajoute 200 cmc. d'eau pure puis 60 cmc. d'amm. et on abandonne alors la sol. du minerai et du titre jusqu'au lendemain, afin d'être sûr de l'égalité de temp. des deux liq. en vue du mesurage.

Le lendemain, dans les deux liq., minerai et type, on ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge 500, et agite fortement ; puis le liq. du minerai, contenant les oxydes de fer et de Mn, est versé sur filtre sec. Ensuite sur chacun des deux liq., minerai et type, on fait deux prises de 200 cmc. qui correspondent à 0gr,5 de minerai et serviront à faire deux « tournées » de titrage simultané, puis on les verse dans des vases cylindriques.

Le titrage se fait avec une sol. de Na^2S cristallisé à 20 gr. par litre, dont 1 cmc. précipite environ 5 mgr. de zinc ; comme le titrage se fait sur 0gr,5 de minerai, 1 cmc. de sulfure représente donc environ 1 p. 100 de zinc du minerai.

On emploie deux burettes Mohr de 50 cmc. dont on a vérifié l'identité, et établi au besoin la correspondance exacte par pesée d'eau. Les burettes étant remplies de sulfure jusqu'au zéro, on les place au-dessus des vases contenant les 200 cmc. de minerai et de type, puis on fait couler goutte à goutte le sulfure dans chaque vase, en s'arrêtant quelques cmc. avant la pr. complète du zinc : après agitation des liq. on les essaie au papier de carbonate de plomb. Ces papiers sont très difficiles à préparer soi-même et le mieux est de les acheter dans le commerce aux fabricants bien outillés pour leur préparation. On prend une bande de ce papier, large d'environ 3 cm., on la place à proximité des deux liq. et avec les deux agitateurs, de même diamètre (5 mm. environ) qui ont servi à l'agitation, on prélève une goutte de chaque liq. trouble aussitôt après agitation et, on les dispose l'une près de l'autre sur le papier de plomb placé horizontalement : on compte jusqu'à 20 et on enlève les deux gouttes avec un jet d'eau pure projetée par une pissette.

Si aucune des deux gouttes n'a laissé de tache sur le papier, on ajoute dans chaque vase 1 cmc. de sulfure, agite, essaie de nouveau et continue ainsi jusqu'à ce que l'une des deux gouttes laisse une tache bien nette. On arrête alors l'opération avec le liq. qui marque, et l'on continue avec l'autre jusqu'à ce qu'il donne une tache d'intensité égale à celle du premier liq. On peut adopter comme teinte de tache finale celle que donne 1/2 cmc. de la liq. de Na^2S dans 100 cmc. d'eau distillée.

Il est bon de recommencer une deuxième « tournée » avec les secondes prises d'essai de 200 cmc. de façon à bien préciser les volumes nécessaires pour le terme de la réaction dans le minerai et le titre. Si l'on appelle P le poids de zinc employé pour faire les 500 cmc. du titre, N le vol. marqué par la burette du type, N' le vol. marqué par la burette du minerai, la teneur x du minerai sera évidemment :

$$x = P \times \frac{200}{500} \times \frac{N'}{N} = 0{,}4\ P \times \frac{N'}{N}$$

puisque l'on a opéré sur 200 cmc. seulement des 500 cmc. du type.

Nota. — L'étude faite de cette méthode par la Commission internationale des analyses l'a amenée à conseiller les modifications suivantes pour accroître encore la précision déjà très satisfaisante de cette méthode : 1° limiter le vol. d'eau oxygénée au strict nécessaire pour ne pas risquer d'oxyder Na^2S avec l'excès d'H^2O^2, ou, mieux, employer l'eau de brome pour précipiter Mn ; 2° pour diminuer l'entraînement de ZnO par Fe^2O^3, verser la liq. déjà presque neutralisée dans l'amm. diluée chaude ; 3° désagréger par HF les résidus insol. de l'attaque des minerais, de façon à faire rentrer dans la liq. de l'essai, le zinc qui peut rester inclus dans le résidu insol.

258. Analyse complète des minerais de zinc.

Au point de vue de l'analyse complète, les minerais de zinc se ramènent à deux types : les *blendes* ou minerais sulfurés et les *calamines* ou minerais oxydés. Pour les blendes, on a à considérer le cas, assez fréquent, des blendes pures ne contenant que FeS^2 et ZnS avec quartz, et des blendes ordinaires plus ou moins complexes contenant, outre les corps précédents, CO^3Ca, Mn, Mg, Cu, Pb et As. Les blendes en poudre sont déjà attaquées presque complètement par HCl et très fac[t] par l'E. R.

a) **Analyse d'une blende pure.** — On a à y doser : quartz, Zn, Fe et S. On fait deux opérations distinctes :

1° On détermine le soufre sur 0gr,5 à 1 gr. que l'on traite par l'E. R. (1/2 HCl, 1/2 NO^3H + 1 cmc. de Br) d'abord à froid, puis en chauffant progressivement pour compléter l'attaque et chasser Br et NO^3H ; on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'HCl quand le résidu est sur le point d'être à sec. En 1 h. environ, l'attaque est terminée sans séparation de soufre. On étend d'eau chaude, filtre pour isoler la gangue, porte le filtrat à l'ébullition puis verse goutte à goutte $BaCl^2$ jusqu'à ce qu'il ne forme plus de précipité. On fait bouillir encore quelque temps et on reçoit sur filtre SO^4Ba qu'on purifie comme il a été dit (78 *a* 6°). On obtient ainsi S et la gangue.

2° On attaque à chaud 1 ou 2 gr. par HCl (on perd du soufre à l'état de H^2S mais cela n'a pas d'inconvénient) ; quand l'attaque est avancée, on ajoute quelques gouttes d'a. azotique, chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeurs nitreuses, concentre au besoin, enfin ajoute de l'eau chaude et filtre. Dans la liq. on précipite Fe^2O^3, soit par l'amm. en excès s'il y a très peu de fer, soit par la méthode des acétates si le fer est en qté notable (ce que l'on apprécie d'après la couleur du filtrat), en répétant 2 fois chaque méthode.

Les filtrats réunis sont rendus légèrement acétiques, et l'on achève comme il a été déjà dit (253 *b* 2°) pour le dosage du zinc à l'état de ZnO ou ZnS.

b) **Analyse d'une blende impure.** — Les blendes ordinaires contiennent presque toujours un peu de Pb et de Cu en outre des corps précédents. Les blendes très impures peuvent même contenir du Cd, Bi, Hg, As, Sb, Mn, Al^2O^3, des carbonates de Ca et Mg, quelquefois SO^3 et F.

L'analyse complète de ces blendes très impures ne peut se faire que par les méthodes générales de séparation appliquées d'une façon complète, p. e. comme dans l'analyse des cuivres gris (voir aussi le Manuel précité de Prost). Le plus souvent les métaux étrangers autres que Pb, Fe et Cu sont en qté insignifiante et l'on se borne à doser : le soufre et la gangue quartzeuse, Zn avec CO^3Ca et Mg, Mn, Fe, Pb, Cu; c'est le seul cas que nous examinerons ci-après.

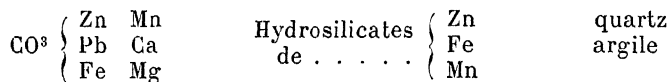
Soufre et gangue quartzeuse. — Se dosent comme précédemment. Pb est en général assez peu abondant pour qu'il n'en reste pas dans la gangue quartzeuse, en ayant soin d'étendre avec de l'eau bouillante, et de filtrer et laver avec de l'eau bouillante très chlorhydrique.

Métaux. — On attaque 2 à 3 gr. par HCl, puis NO^3H ; dans le filtrat encore chaud obtenu comme il vient d'être dit (*a* 2°), on fait passer un courant de H^2S rapide, et ajoute de l'eau froide à plusieurs reprises : on obtient un pr. complet P de (Pb, Cu) S avec un peu de Zn. Dans la liq. L on a : Zn, Fe, Mn, Ca, Mg. Le pr. P est séché, on brûle à part le filtre, et l'on traite le pr. et les cendres par quelques gouttes d'NO^3H, puis quelques gouttes d'SO^4H^2; on évapore à sec pour expulser NO^3H et la majeure partie de SO^4H^2. On ajoute de l'eau légèrement alcoolisée et fait digérer; il se dépose SO^4Pb insol. qu'on recueille sur filtre, et l'on a une sol. de SO^4 (Cu + un peu de Zn). SO^4Pb est calciné au rouge naissant et pesé en capsule de porcelaine tarée.

La liq. alcoolisée qui contient Cu et Zn est chauffée pour expulser l'alcool, additionnée du tiers de son volume d'HCl, puis on fait passer un courant d'H^2S : la liq. étant très acide, le Cu précipite seul. Le filtrat à $ZnCl^2$ est ajouté à la liqueur L qu'on fait bouillir pour chasser H^2S, on ajoute NO^3H et fait bouillir pour peroxyder Fe qu'on sépare par la méthode des acétates, etc...

Dans la liqueur rendue acétique, on précipite Zn seul par H^2S ; on filtre, dans le filtrat on verse Am^2S pour précipiter Mn, et on n'a plus que Ca et Mg à séparer d'après les méthodes ordinaires.

c) **Analyse des minerais calaminaires.** — Leur composition est assez variable; ils peuvent contenir :

CO^3 {	Zn Pb Fe	Mn Ca Mg	Hydrosilicates de . . . . . {	Zn Fe Mn	quartz argile

Leur analyse peut se faire comme il suit :

L'eau et CO^2 se déterminent ensemble par calcination de 2 gr. au R. V., puis dans une opération spéciale on détermine CO^2 par le $BaCl^2$ amm., d'où l'on obtient l'eau par différence.

Métaux et gangue. — 3 gr. de minerai bien pulvérisés sont traités par HCl concentré; on évapore à sec en triturant bien avec une baguette de verre pour débarrasser les grains de la silice gélatineuse qui les enrobe, puis on insolubilise

la silice en maintenant à 110° pendant plusieurs heures ; on reprend par HCl un peu dilué et chaud et filtre le résidu insol. (silice, quartz et argile) qui est calciné et pesé. Comme il peut retenir un peu de zinc, il est bon de le reprendre par fusion au CO^3NaK, etc., ou bien par HF et quelques gouttes d'a. sulfurique, etc., et l'on obtient une liq. HCl qui est rajoutée au filtrat précédent.

Dans la liq. HCl qui contient tous les métaux, on fait passer un courant d'H^2S, et étend progressivement la liq. pour précipiter le plomb à l'état de PbS ; il n'y a d'ailleurs souvent aucun pr. de Pb. PbS est filtré et pesé sous forme de SO^4Pb comme d'habitude.

Le nouveau filtrat HCl est traité comme la liqueur L de l'analyse précédente.

259. Analyse des produits d'art du zinc.

a) **Calamines grillées.** — Même analyse que les calamines crues ; elles contiennent encore souvent un peu de CO^2.

b) **Blendes grillées.** — Elles renferment un peu de sulfures et de sulfates non décomposés (2 à 3 p. 100 de soufre environ).

L'analyse des métaux se fait absolument comme pour une blende crue dans la liq. HCl obtenue avec 2 gr. de blende grillée.

Pour rechercher SO^3, on traite 2 gr. par HCl seul bouillant, étend d'eau bouillante (filtre au besoin s'il y a un résidu insol.) et dans le filtrat on précipite SO^3 par $BaCl^2$.

Pour déterminer S, on traite 2 gr. par l'E. R., qui oxyde S du sulfure, redose SO^3 comme ci-dessus, et la différence des poids de SO^3 trouvés dans les deux opérations correspond au S du sulfure.

c) **Débris de moufles et creusets.** — On se contente en général de doser le Zn vol[t] comme pour l'analyse industrielle des minerais.

d) **Analyse du zinc commercial.** — Comme métaux étrangers, le zinc contient surtout du Pb (jusqu'à 4 p. 100), avec des traces de Fe et de Cd, quelquefois Sn, Cu, Mn, Sb ; comme métalloïdes : C, Si, S, As.

1° S, As, Sb se dosent en attaquant un poids assez fort (20 gr. p. e.) par HCl pur et faisant passer l'hydrogène dégagé dans un tube à boules contenant HCl bromé : S, As et Sb se dégagent à l'état d'hydrures que Br oxyde, et il se forme SO^4H^2 avec des chlorures d'As et Sb. On chauffe le liq. pour chasser Br en excès, puis dans la liq. on précipite SO^3 par $BaCl^2$; on filtre, et dans le filtrat (traité par SO^2 comme d'habitude pour réduire As^2O^5), on fait passer un courant d'H^2S qui précipite Sb + As à l'état de sulfures : on les sépare par CO^3Am^2 qui dissout As et laisse Sb^2S^3 insoluble.

2° Métaux, C et Si. — On les dose par la méthode de Classen : on suspend un lingot de 80 à 100 gr. du zinc à essayer par un fil de Pt dans SO^4H^2 dilué au 1/6, et arrête l'attaque avant dissolution complète. Le lingot est entouré d'une gaine de métaux étrangers (tous, sauf le Fe et le Mn) avec C et SiO^2. On enlève cette gaine avec une pissette et recueille l'éponge métallique ; on sèche le lingot, le repèse, d'où l'on a le poids P de Zn dissous. Le résidu spongieux est attaqué par HCl avec quelques gouttes d'a. azotique qui laisse C et SiO^2 insol. : on les recueille sur filtre taré, sèche et pèse (d'où C + SiO^2), puis calcine au R. V., d'où SiO^2, et C par différence.

Dans la liq. on fait la séparation habituelle des métaux. Le fer se dose vol[t] dans la sol. primitive.

e. **Blanc de zinc.** — Il faut y rechercher Pb, Fe et aussi Cd, s'il est un peu jaunâtre.

f. **Zinc en poudre.** — Employé comme réducteur: contient beaucoup de ZnO. On évalue Zn à l'état de métal vol[t] en faisant agir sur un poids déterminé un excès de $Cr^2O^7K^2$ titré acide que Zn réduit et sur lequel ZnO n'a pas d'action.

INDIUM

In = 114,8.

Etat naturel. — L'indium est associé au zinc dans la blende de Freiberg, dans quelques autres blendes (Norvège) et dans certains minerais de tungstène; il est très rare (les blendes de Freiberg en contiennent 1/3000 environ, et le zinc qu'on en tire 1/1000).

260. Propriétés analytiques et dosage.

Comme métal, l'indium se rapproche du Cd, mais il est plus blanc et mou ; il est plus fusible que le zinc (à 176°) mais moins volatil que lui (l'oxyde peut être réduit au R. S. sans grande perte par un courant d'H). Il est trivalent (chlorure = In^2Cl^6, oxyde = In^2O^3, sulfure = In^2S^3), précipité de ses sol. salines par Zn et aussi par Cd. Au point de vue analytique, il est intermédiaire entre Zn et Cd ; n'est pas précipité par H^2S en liq. très HCl, mais précipite bien en liq. acétique, même très acide, et précipite aussi en liq. HCl très peu acide. Il s'en distingue en ce qu'il colore les flammes en bleu violet. Il a été découvert par l'analyse spectrale. Les raies caractéristiques sont les suivantes (opérer sur des dissol. de sulfate dans la flamme du bec Bunsen, ou par étincelle électrique) :

$$\lambda = \begin{cases} 410\,! & \text{dans le violet.} \\ 451{,}0\,!!! & \text{— l'indigo.} \\ 525{,}0\,!! & \text{— le vert.} \\ 619{,}3\,!! & \text{— l'orangé.} \end{cases}$$

Il se distingue encore de Zn et Cd en ce que ses composés insol. ne forment pas en général de sels doubles sol. avec les sels amm.

Caractères distinctifs des sels d'indium. — L'indium forme des sels incolores analogues à ceux du zinc; son chlorure est déliquescent et volatil comme $ZnCl^2$.

H^2S. — Pr. jaune de sulfure en sol. neutre ou faiblement HCl, ou acétique.

Am^2S. — Pr. blanc de sulfosel, insol. dans un excès de R.

KOH, Amm. — Pr. blanc d'hydrate insol. dans un excès de R. (avec KOH il y a redissolution momentanée et reprécipitation). L'hydrate calciné donne In^2O^3 jaune à froid, brun à chaud.

Carbonates alcalins. — Pr. blanc gélatineux, insol. dans un excès de R., sol. dans CO^3Am^2.

CO^3Ba. — Pr. complet d'hydrate à froid.

KCy. — Pr. blanc, fac[t] sol. dans un excès de R. et reprécipitable par l'ébullition.

Bisulfite de Na. — La sol. d'un sel d'In bouillie avec du bisulfite de Na donne

un pr. blanc cristallin de *sulfite basique* insol. $(SO^3)^3In^2, In^2O^3 + 8H^2O$: calciné, ce sel donne dès 300° In^2O^3 pur.

Lame de Zn ou Cd. — Pr. de lamelles blanches très brillantes d'indium.

Chalumeau. — Sur charbon avec CO^3Na^2, on obtient un globule métallique avec auréole jaune à froid, brune à chaud.

Recherche et dosage de l'indium. — C'est toujours dans la blende ou le zinc qu'on a à rechercher l'indium ; la séparation de l'indium d'avec les métaux connexes se fait fac[t] par CO^3Ba ou le bisulfite de Na.

Pour la recherche dans la blende, on grille un poids assez fort au R. S. de façon à avoir du sulfate, et l'on reprend par l'eau qui dissout un peu de Zn et tout In à l'état de sulfate. Dans la sol. on met de la grenaille de Zn et l'on porte à l'ébullition : l'indium précipite entièrement avec Cd, Cu et Pb ; un peu de fer et de zinc sont entraînés. Pour la recherche de l'indium dans le zinc, on dissout le métal dans une qté insuffisante de SO^4H^2 ou HCl dilué, et on a de même un résidu spongieux de In, Cd, Cu et Pb. Ce résidu est dissous par NO^3H, puis additionné de SO^4H^2 et évaporé à fumées blanches : on reprend par l'eau qui laisse SO^4Pb insol. Le filtrat est traité par NH^3 en excès qui redissout CdO, CuO et ZnO et laisse seulement insol. In^2O^3 avec un peu de Fe^2O^3. On redissout le pr. dans un peu d'HCl, et l'on sépare In de Fe par ébull. prolongée avec du bisulfite de Na (méthode de C. Baeyer) tant qu'il se dégage SO^2 : le Fe^2O^3 est réduit et ne précipite pas, tandis que le sulfite basique d'In se dépose complètement. Il faut répéter le traitement pour obtenir un pr. bien exempt de fer ; le pr. est calciné et donne In^2O^3 pur contenant 82,71 p. 100 d'In métallique.

GALLIUM

Ga = 69,9.

Etat naturel. — Le gallium accompagne le zinc dans beaucoup de blendes, mais toujours en qté très faible ($^1/_{50000}$ au maximum dans la blende de Pierrefite où il a été découvert). Comme il n'est pas volatil au rouge blanc, le zinc n'en renferme pas.

Au point de vue chimique, le gallium est intermédiaire entre Fe et Al ; il fonctionne tantôt comme divalent, tantôt comme trivalent (donne GaO et Ga^2O^3, $GaCl^2$ et Ga^2Cl^6). Son protochlorure et les sels de GaO sont réducteurs; les composés de sesquioxyde sont seuls stables. Ga^2O^3 est un oxyde blanc ayant toutes les propriétés de Al^2O^3 : il est sol. dans les acides et les alcalis et forme des aluns. Il se distingue de Al^2O^3 en ce qu'il est sol. dans NH^3. Ga^2Cl^6 est assez volatil et il se produit des pertes sensibles dans l'évaporation des sol. HCl (il faut ajouter SO^4H^2 pour les éviter).

Au point de vue analytique, Ga se rapproche tout à fait du Zn : H^2S ne le précipite pas en sol. HCl, mais précipite en sol. seulement acétique ; Am^2S donne un pr. complet sans le redissoudre. Le pr. de GaS est blanc comme ZnS ; mais il s'en distingue en ce qu'il est sol. dans l'a. tartrique et le citrate d'Am.

Caractères distinctifs des sels de gallium. — Le gallium donne des sels incolores formant fac[t] par ébullition des sels basiques insol.

H^2S. — Rien en sol. HCl ; pr. blanc en liq. acétique avec acétate d'Am ; le pr. n'est complet que s'il y a d'autres métaux (Zn, Cu, etc...) précipitant en même temps.

Am^2S. — Pr. blanc insol. dans un excès de R., sol. dans les acides ; empêché par l'a. tartrique.

Alcalis. — Pr. blanc, très sol. dans un excès de R. (peu sol. dans NH^3) ; la pr. par NH^3 est complète par ébullition prolongée.

Carbonates alcalins. — Pr. blanc, sol. dans CO^3Am^2.

Ferrocyanure de K. — Pr. blanc, insol. dans HCl étendu de 2 ou 3 p. d'eau (réaction très sensible).

Ferricyanure de K. — Rien (différence avec Zn).

CO^3Ba. — Pr. complet à froid (différence avec Zn).

Spectroscope. — Le gallium donne deux raies dans le violet, pas très vives, par étincelle dans une sol. de chlorure :

$$\lambda = \begin{cases} 403{,}2 \\ 417{,}0\,! \end{cases}$$

Recherche du gallium dans les blendes (L. de Boisbaudran). — On attaque (pas complètement) un poids considérable de blende par l'E. R., précipite Pb, Cu et Cd par le zinc métallique. On fait bouillir pendant longtemps la liq. claire ; il se forme un trouble blanchâtre contenant du sulfate basique de Ga, avec ZnO, Al^2O^3, etc...

On redissout par HCl et précipite Ga et Zn par un courant d'H^2S en liq. acétique avec excès d'acétate d'Am. Les sulfures sont redissous par HCl et on précipite Ga^2O^3 seul par CO^3Ba (pour plus de détails, voir Dict. W, 1er supplément, 2e vol., p. 851).

CHAPITRE XV

GROUPE DU CUIVRE

262. Propriétés analytiques générales.

Le groupe du cuivre comprend : le *cadmium*, le *cuivre*, le *plomb*, le *bismuth*, le *mercure* et l'*argent*.

Les métaux de ce groupe se distinguent de ceux du groupe du fer par l'insolubilité de leurs sulfures dans les acides forts en solution étendue; ils se distinguent de ceux du groupe de l'étain en ce que leurs sulfures sont insol. dans les sulfures alcalins.

Ces différences ne sont d'ailleurs pas absolues : le sulfure de Cd est assez sol. dans HCl moyennement concentré, et se rattache ainsi au zinc; d'autre part, le sulfure de Cu se dissout en qté appréciable dans le sulfure d'Am.

Au surplus, les métaux de ce groupe ont chacun une physionomie distincte et des propriétés tranchées, en sorte qu'il n'y a guère de propriétés générales à exposer au point de vue analytique, en dehors de la propriété, d'ailleurs capitale, de précipiter par H^2S en liq. HCl, en donnant un sulfure insol. dans les sulfures alcalins, propriété presque exclusivement employée pour les séparations d'avec les métaux des autres groupes.

CADMIUM

Cd = 112,40.

Etat naturel et usages. — Le cadmium se rencontre surtout à l'état de sulfure, la *greenockite* CdS, assez rare à l'état isolé (Etat de Missouri), le plus souvent associée avec la blende rhomboédrique (*würtzite*) dont elle est isomorphe. Les blendes et calamines en renferment presque toujours de petites qtés : comme le cadmium, plus volatil que le zinc, se dégage le premier dans les cornues de réduction, c'est surtout dans les premiers produits condensés qu'il se concentre, et c'est de ces poussières, ou *cadmies*, qu'on l'extrait, notamment en Silésie.

Il est surtout employé sous forme de sulfure comme couleur jaune.

263. Propriétés analytiques du cadmium et de ses composés.

Comme métal il est intermédiaire entre le zinc et le plomb. Il fond à 322° et bout à 770°. Il est fac^t attaqué par les acides avec dégagement d'H; il s'oxyde aisément à chaud comme le zinc. Il est toujours divalent dans ses combinaisons ; il ne forme qu'un seul oxyde CdO, un seul sulfure CdS et un seul chlorure $CdCl^2$.

L'*oxyde* CdO est brun plus ou moins clair, infusible et fixe comme ZnO ; il est réduit fac^t dès 400° par CO ou H : il ne doit donc être calciné qu'en atmosphère très oxydante sous peine de perte du cadmium volatil.

L'*hydrate* $Cd(OH)^2$, blanc et gélatineux, ressemble à l'hydrate de zinc et est comme lui sol. dans l'amm., mais est entièrement précipité par l'ébullition prolongée. Cet hydrate absorbe CO^2 de l'air.

Le *sulfure* CdS est d'un beau jaune à froid et devient cramoisi quand on le chauffe ; il est fusible et volatil au rouge blanc. Il est sol. à chaud dans HCl concentré, NO^3H et SO^4H^2. Pour l'obtenir par V. H., au moyen d'un courant de H^2S dans un sel de cadmium, à froid, il faut au maximum 1/10 du vol. de la liq. en HCl. Avec plus de HCl, on a un pr. partiel, ou même aucun pr. (équilibre chimique). A chaud, avec 5 p. 100 d'HCl, CdS ne précipite pas par H^2S.

Le zinc est fac^t entraîné par CdS dans la pr. par H^2S, même avec une liqueur assez acide : dans une sol. à 2,5 p. 100 d'HCl, tout le zinc est entraîné par CdS.

Caractères distinctifs des sels de cadmium. — Les sels de Cd sont incolores, rougissent très faiblement le tournesol, et donnent des sol. stables (peu hydrolysées). Ils forment fac^t des sels doubles ammoniacaux solubles.

H^2S et sulfures alcalins. — Pr. jaune vif, insol. dans les acides étendus et les alcalis libres ou sulfurés, insol. dans KCy (différence avec le cuivre) ; sol. à froid dans HCl concentré, à chaud dans HCl, NO^3H et SO^4H^2 étendus.

KCy. — Pr. blanc, sol. dans un excès de R., précipitable de cette sol. par H^2S (différence avec le cuivre).

KOH ou NaOH. — Pr. blanc d'hydrate, entraînant fac^t les alcalis, insol. dans un excès de R., sol. dans l'amm. si KOH n'est pas en excès.

Ammoniaque. — Pr. blanc très sol. dans un excès de R. ; la sol. se trouble à l'ébullition, à moins qu'il n'y ait AmCl en excès.

CO^3Na^2. — Pr. blanc insol. dans un excès de R., sol. dans KCy. Les sels amm. et l'amm. empêchent la réaction.

CO^3Am^2. — Pr. blanc, à peu près insol. dans un excès de R. (différence avec le zinc) ; le pr. ne se produit pas en présence d'amm.

CO^3(Ba ou Ca). — Pr. complet de CO^3Cd.

A. oxalique. — Pr. blanc d'oxalate, complet si la sol. est neutre ou qu'on ajoute de l'oxalate neutre de K sans excès ; pr. sol. dans un grand excès d'oxalate d'Am.

Sulfocyanure de K. — Rien, même après addition de SO^2 (différence avec le cuivre).

Hyposulfite de Na. — Rien en liq. HCl ou sulfurique ; pr. par ébullition en liq. oxalique (différence avec les sels de Zn et Sn qui ne précipitent pas dans ces conditions).

Lame de zinc. — Pr. de Cd métallique, incomplet en liq. azotique, complet en liq. HCl ou sulfurique.

La présence de matières organiques empêche ou gêne toutes les précipitations, sauf celle de CdS.

Chalumeau. — Chauffés sur charbon, les composés de Cd donnent une auréole d'oxyde brun (différence avec Zn). Si l'on a peu de Cd avec beaucoup de zinc, la coloration brune est masquée ; mais, grâce à la plus grande volatilité du Cd, on peut, en chauffant avec précaution, apercevoir l'auréole du cadmium au delà de celle du zinc, surtout après refroidissement.

DOSAGE DU CADMIUM

Le dosage du cadmium se fait pondéralement, volumétriquement ou électrolytiquement.

264. Dosage pondéral du cadmium.

On dose en poids le cadmium sous forme de sulfure CdS, d'oxyde CdO ou de sulfate SO^4Cd :

100 p. de CdS renferment 77,80 p. de cadmium.
— CdO — 87,54 —
— SO^4Cd — 53,92 —

a) **Dosage à l'état d'oxyde.** — Les sels à acides minéraux oxygénés

volatils ou fac[t] décomposables peuvent être calcinés directement. Le plus souvent, on précipite les sels de Cd par CO^3Na^2, lave bien à l'eau bouillante (le pr. retient énergiquement les sels alcalins) et calcine le pr. desséché avec les mêmes précautions que pour le dosage du zinc par précipitation à l'état de carbonate (253 *a*) ; il faut notamment éviter l'action réductrice du papier et employer NO^3Am pour la calcination des filtres.

b) **Dosage à l'état de sulfure.** — C'est le plus généralement employé. Si Cd est seul dans la liq., on précipite par Am^2S la liq. neutralisée. Le plus souvent on précipite par H^2S en liq. légèrement HCl et froide (bien veiller à ne pas avoir plus d'un 1/10 d'HCl libre).

Si la liq, est excl[t] HCl et qu'il n'y ait pas d'action oxydante à craindre, on reçoit le pr. sur filtre taré, sèche à 100° et pèse le CdS obtenu (on ne peut pas le chauffer à haute temp. à cause de sa volatilité).

Si la liq. contient aussi NO^3H ou SO^4H^2, il y a du soufre entraîné par CdS. On peut l'enlever par CS^2, mais il est plus simple de redissoudre sur filtre CdS encore humide par de l'eau bouillante additionnée d'a. azotique et de le transformer ensuite en SO^4Cd comme ci-après. Cette transformation est aussi préférable, même dans le cas d'une liq. HCl, parce que CdS entraîne un peu de $CdCl^2$ (jusqu'à 3 p. 100 d'après Baubigny, *C. R.*, **142**, 577 ; 1906).

Nota. — S'il y a très peu de Cd, le CdS reste à l'état de sol. colloïdale jaune pendant un temps assez long pour qu'on puisse faire un dosage colorimétrique exact, en comparant la teinte jaune obtenue à celle de liq. types à teneurs connues préparées avec le sulfate $SO^4Cd, 4H^2O$ (cristaux nets, peu altérables).

c) **Dosage à l'état de sulfate.** — SO^4Cd ne se décompose qu'à temp. élevée (à peu près comme SO^4Mg) et peut être obtenu parfaitement anhydre par calcination au rouge naissant. On peut donc doser exactement le cadmium à l'état de SO^4Cd quand on a un sel de Cd à acide volatil (chlorure ou azotate), en chauffant en capsule tarée avec un léger excès de SO^4H^2, allant jusqu'à la disparition des fumées blanches, puis maintenant encore quelque temps au rouge naissant.

264. Dosage électrolytique.

En liq. fortement acide (sulfurique, p. e.) Cd ne se dépose pas sur des électrodes en platine parce que sa tension de polarisation est supérieure à celle de l'hydrogène ; mais en recouvrant la cathode de Cd ou de Sn, on relève assez la tension de l'hydrogène pour que Cd se dépose complètement, et l'on peut même ainsi le séparer exactement du zinc qui reste en solution (14 *b*).

Le dépôt de Cd se fait plus aisément en liq. acide à acide faible (acétique, oxalique) ou en bain alcalin de cyanure (précipitation exacte par KOH puis redis-

solution par 1 à 2 gr. de KCy). On indiquera seulement l'électrolyse en liq. oxalique (méthode de Classen). On part d'une solution de sulfate ou chlorure exactement neutralisée par NH^3, ajoute 10 gr. d'oxalate d'Am. (le pr. formé d'abord se redissout), puis quelques cmc. d'une sol. saturée d'a. oxalique; le vol. total doit être d'environ 125 cmc. On électrolyse par un courant faible, donnant $0^{cc},2$ de gaz tonnant par min. : avec $0^{gr},3$ de Cd, on a le dépôt complet en 6 à 7 h.

266. Séparations du cadmium.

La séparation du cadmium d'avec les autres métaux des groupes précédents se fait aisément par H^2S en sol. HCl (pas plus de 1/10 en vol. d'HCl concentré dans la liq.). Il n'y a qu'avec le zinc que la séparation ne peut être effectuée exactement ainsi, car même en liq. assez HCl, le cadmium entraîne toujours plus ou moins de zinc, et l'on ne peut se servir de H^2S en liq. HCl que pour préparer la séparation en concentrant tout le cadmium avec un peu de zinc. On a alors un mélange de sulfures qu'on redissout dans HCl un peu azotique et qu'on sépare par la méthode suivante à l'hyposulfite de A. Carnot (*Ann. Min.*, (9), **14**, 174; 1898).

La sol. HCl des sulfures est neutralisée exactement par l'amm. et l'on ajoute environ 10 gr. d'AmCl par gr. du mélange de sulfures. On ajoute à la sol. 2 grammes d'a. oxalique, étend à 100 ou 150 cmc. et fait bouillir quelques min.; il n'y a aucun pr. si la proportion de zinc est faible. On étend alors à 200 ou 250 cmc., pour être sûr qu'il ne se formera pas de dépôt d'oxalate de zinc, continue l'ébullition et dans le liq. bouillant, on verse goutte à goutte de l'hypo. tant que le pr. de CdS paraît augmenter (il faut pour 1 p. de Cd au moins 3 p. d'hypo. cristallisé). On s'arrête de verser l'hypo. quand une goutte de réactif ne donne plus qu'un pr. blanc laiteux de soufre dans le liq. surnageant, éclairci par le repos. On décante sur filtre, et on achève le dosage du cadmium par transformation du sulfure en sulfate.

Dans la liq. on dose le zinc en décomposant l'hypo. à l'ébullition par NO^3H, neutralisant par NH^3, puis précipitant le zinc par H^2S en liq. acétique.

La même méthode peut s'appliquer au cas où il y a beaucoup de zinc et peu de cadmium, mais après l'addition d'a. oxalique, on laisse refroidir pour laisser cristalliser l'oxalate de zinc qui précipite seul en grande partie, et l'on continue comme ci-dessus sur la liq. filtrée contenant tout le cadmium avec un peu de zinc.

267. Analyse des minerais et alliages du cadmium.

a) **Minerais.** — Le seul cas à considérer en pratique est la recherche du cadmium dans les blendes qui n'en contiennent jamais que de très faibles qtés.

On traite par H^2S en liq. HCl (5 p. 100 d'acide au plus) le produit de l'attaque d'un poids très fort (20 gr. p. e.) de blende par HCl un peu azotique. Il se précipite Cd, Cu, Pb et un peu de Zn (avec As parfois). On épuise les sulfures par Na^2S pour dissoudre As^2S^3, traite ensuite par NO^3H, évapore à sec, reprend par SO^4H^2, évapore à fumées blanches, puis précipite le plomb par l'eau alcoolisée. Dans le filtrat débarrassé de l'alcool par ébullition, on précipite Cu seul (la liq. étant sulfurique) par l'hyposulfite de Na; puis dans la liq. rendue seulement oxalique, on

précipite le cadmium par une nouvelle addition d'hypo. (sans saturer tout l'acide, pour laisser Zn en sol.).

b) **Alliages.** — On a surtout à doser le cadmium dans les alliages zinc-cadmium, ou dans les zincs cadmifères.

Si l'on veut se contenter de doser le cadmium. on peut précipiter celui-ci en liq. faiblement acide, sulfurique de préférence, et bouillie au préalable pour expulser l'oxygène dissous, au moyen d'une lame de zinc bien polie, à l'abri de l'air. Quand le dépôt est terminé, on décante, recueille l'éponge métallique formée, lave à l'eau pure, puis à l'alcool, sèche et pèse.

On peut aussi faire la pr. du Cd seul par électrolyse sur platine cadmié en sol. sulfurique de l'alliage additionnée de 5 cmc. d'a. sulfurique et de 10 gr. de SO^4Na^2 qui relève encore la tension de polarisation de l'hydrogène (Hollard, p. 96).

CUIVRE

Cu = 63,57

Etat naturel. — Le cuivre est très répandu dans la nature et se rencontre : à l'état de *cuivre natif* (Chili, lac Supérieur) souvent associé à l'argent et à l'arsenic; de minerais oxydés, *oxydule* Cu^2O souvent accompagné de Fe^2O^3, *cuivre noir* CuO (lac Supérieur) mélangé de produits d'altération de pyrites et parfois arsénical; de cuivre carbonaté, *azurite* $2CO^3Cu$, $Cu(OH)^2$ (Chessy, Sibérie), *malachite* CO^3Cu, $Cu(OH)^2$ accompagnant souvent la chalcopyrite dans ses affleurements; d'oxychlorure : *atacamite* $CuCl^2$, $3[Cu(OH)^2]$ abondante au Chili; de minerais sulfurés : *chalkosine* Cu^2S (Cornouailles, Californie, etc.) contenant généralement du fer, et parfois As, *cuivre panaché* (érubescite, philippsite) de composition variable intermédiaire entre la chalkosine et la chalkopyrite, enfin la *pyrite de cuivre* ou *chalkopyrite* $CuFeS^2$, minerai très répandu, associé à la pyrite de fer.

On trouve aussi le cuivre dans des minéraux beaucoup plus rares : phosphates, arséniates, sulfates basiques, silicates, etc.

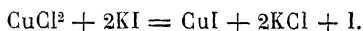
268. Propriétés analytiques du cuivre et de ses composés.

Le cuivre fonctionne soit comme monovalent dans les composés *cuivreux* qui, sauf leur grande oxydabilité, ressemblent aux composés de l'argent (chlorure insoluble), soit comme divalent dans les composés *cuivriques* qui, par les relations d'isomorphisme et les propriétés chimiques, se rattachent au groupe magnésien (sels ammoniacaux extrêmement solubles).

Comme métal, le cuivre est oxydable à temp. peu élevée, et réducteur; très sol. dans NO^3H à froid, diff^t sol. à froid dans SO^4H^2 mais attaqué à chaud avec dégagement de SO^2 : dans les deux cas, il se fait un composé cuivrique, le cuivre prenant à l'acide oxygéné l'oxygène nécessaire. HCl l'attaque lentement à froid et même à chaud, et c'est un composé cuivreux qui se forme. Le cuivre est très rapidement attaqué par l'E. R.

Comme ***composés cuivreux***, on n'a guère à considérer en chimie analytique que le chlorure, l'iodure et le sulfure. Le chlorure Cu^2Cl^2 est une poudre blanche, insol. dans l'eau, qu'on obtient fac[t] en réduisant le chlorure cuivrique par le cuivre métallique : il est très sol. dans HCl, les chlorures alcalins et NH^3. Ses sol. sont très avides d'oxygène (formation d'oxychlorure cuivrique), ainsi que de différents gaz : CO, C^2H^2, etc... et il sert à cause de cela dans les analyses de gaz.

L'iodure cuivreux est assez insol. dans l'eau pour pouvoir servir dans certains cas à la séparation analytique du cuivre. Il se forme spontanément sans corps réducteur, toutes les fois qu'une réaction peut produire de l'iodure cuivrique ; celui-ci n'est pas stable et se dédouble immédiatement en I + CuI :

$$CuCl^2 + 2KI = CuI + 2KCl + I.$$

La réaction n'est pas complète dans ce cas, car elle est réversible et on a un état d'équilibre entre les corps des deux systèmes opposés. Mais on arrive à la rendre complète, en éliminant l'iode mis en liberté par des procédés divers, par SO^2 p. e., qui, en présence de l'eau, donne avec l'iode SO^4H^2 et HI qui n'agit plus sur les corps en présence (méthode utilisée pour le dosage volumétrique du cuivre).

Le sulfure cuivreux Cu^2S se produit par V. S. en chauffant au rouge le sulfure cuivrique, soit en creuset fermé avec S en excès, soit dans un courant d'H ; on peut aussi l'obtenir en chauffant de même le sulfocyanure cuivreux. On aboutit à un corps cristallin qui a une composition parfaitement définie et sert au dosage pondéral du cuivre. Par V. H., il se produit aisément quand, à une sol. cuivrique additionnée de SO^4H^2 et bouillante, on ajoute $S^2O^3Na^2$: SO^2 mis en liberté réduit le sel cuivrique à l'état cuivreux, et comme l'hyposulfite cuivreux résultant n'est pas stable, il se précipite du Cu^2S noir mélangé de S.

Par une singularité qui doit tenir à une différence d'état physique, tandis que le sulfure cuivrique humide est très oxydable à l'air, Cu^2S ne l'est pas, et son lavage est par suite beaucoup plus facile que celui de CuS : on a donc avantage à précipiter le cuivre toutes les fois qu'on le peut par l'hyposulfite de soude.

Les composés cuivreux forment avec NH^3 des complexes sol., incolores, très oxydables.

Les ***composés cuivriques*** sont ceux qu'on obtient toujours dans les attaques par V. H. des minerais ou produits métallurgiques du cuivre, attaques qui se font toujours par NO^3H ou l'E. R. Ils sont transformés en sels cuivreux par les corps réducteurs tels que $S^2O^3Na^2$, SO^2 et le cuivre

lui-même. Ils donnent avec H^2S un pr. complet de CuS en liq. même très acide ; cependant, on peut empêcher partiellement le pr. de CuS par un grand excès d'acide : avec HCl de densité 1,10 (c'est-à-dire au maximum de concentration avec son vol. d'eau), H^2S laisse un peu de cuivre non précipité dans la liqueur.

Ils forment avec NH^3 des combinaisons complexes très sol., de couleur bleu foncé, très stables, que l'ébullition ne décompose pas : il n'y a parmi les composés cuivriques insol. que le CuS qui ne soit pas redissous par NH^3. Le cuivre se substitue facilement à l'H de l'hydroxyle des composés organiques oxygénés pour former des complexes où ses propriétés sont totalement dissimulées, et où il n'est plus précipitable par ses réactifs habituels, sauf par H^2S. C'est avec Cy que Cu forme les complexes les plus stables : KCy redissout les composés insol. du cuivre en donnant un cuprocyanure de K qui n'est plus précipitable par aucun réactif du Cu, même H^2S ; d'où le moyen de séparer fac[t] le cuivre de tous les métaux de son groupe, qui donnent des complexes sol. avec KCy, mais d'où H^2S reprécipite les sulfures.

Comme composés cuivriques à considérer spécialement en chimie analytique, il n'y a que $Cu(OH)^2$, CuO et CuS.

L'hydrate $Cu(OH)^2$ est un pr. gélatineux bleu clair que donne KOH ou NaOH dans les sels cuivriques sol. : il est sol. dans NH^3, insol. dans l'eau et très difficile à laver ; il noircit sous l'action d'une faible chaleur (au-dessous de 100°) en donnant $3CuO, Cu(OH)^2$, tout à fait insol. dans KOH étendue (un peu soluble si KOH est très concentrée). L'oxyde ainsi noirci peut être entièrement débarrassé d'alcalis par lavages réitérés à l'eau bouillante.

L'oxyde CuO est une poudre noire pulvérulente, se produisant fac[t] par calcination au rouge de l'hydrate, de l'azotate, du carbonate, etc... Il est très hygrométrique, d'autant moins qu'il a été calciné à plus haute temp. ; décomposé au rouge blanc en $Cu^2O + O$; fac[t] sol. dans HCl, NO^3H, etc... Chauffé au rouge avec S en excès, il donne Cu^2S. Les corps réducteurs C, CO, etc.. le réduisent très fac[t] à l'état métallique : d'où son emploi en analyse organique. Quand on veut peser le cuivre sous la forme de CuO il faut donc opérer en atmosphère très oxydante.

Le sulfure CuS préparé par V. H. est un pr. noir plus ou moins brun, tout à fait insol. dans l'eau, s'oxydant rapidement à l'air quand il est humide, et se transformant en sulfate : d'où la nécessité de le laver toujours avec de l'eau sulfhydrique. Il est diff[t] sol. dans HCl même concentré, ne se dissout que très lentement dans HCl au 1/2 bouillant, est

fac[t] sol. avec dépôt de S dans NO^3H bouillant. Il est insol. dans KOH ou K^2S (de même avec NaOH ou Na^2S), mais il se dissout un peu dans Am^2S blanc et encore plus dans Am^2S jaune : on doit donc se servir de Na^2S et non de Am^2S pour le séparer des sulfures à fonction acide (Sb, Sn, As). Sa solubilité dans Am^2S est d'autant plus grande qu'il y a plus de sulfure d'étain en présence (Rivot). KCy dissout complètement CuS récemment précipité.

Chauffé dans un creuset de Rose au rouge en courant d'H, ou avec de la fleur de soufre dans un double creuset avec charbon intercalé, il donne Cu^2S exactement.

a) **Caractères distinctifs des sels cuivreux.** — Les sels cuivreux sont incolores ou blancs, rapidement bleuis ou verdis par l'air; on n'a guère à considérer que Cu^2Cl^2 en sol. HCl ou NaCl.

H^2S et sulfures alcalins. — Pr. noir insol. dans un excès de R. et dans les acides étendus.

KOH ou NaOH. — Pr. jaune brun d'hydrate d'oxydule $(Cu^2O)^4H^2O$.

Ammoniaque. — Donne avec les sels cuivreux un liq. incolore bleuissant instantanément à l'air.

CO^3Na^2. — Pr. jaune d'hydrate.

KSCy. — Pr. blanc de sulfocyanure cuivreux, insol. dans les acides.

b) **Caractères distinctifs des sels cuivriques.** — Les sels cuivriques anhydres sont blancs ou jaunâtres ; hydratés ou en solution, ils sont bleus ou verts ; les sol. des sels neutres rougissent le tournesol. Ils sont assez fac[t] décomposables par la chaleur, sauf le sulfate qui résiste jusqu'au rouge.

H^2S ou K^2S. — Pr. noir brun en liq. HCl même très acide, insol. dans Na^2S, légèrement sol. dans Am^2S, surtout si ce dernier est jaune, insol. dans SO^4H^2 étendu et bouillant, très sol. dans NO^3H bouillant et dans KCy.

KOH ou NaOH. — Pr. bleu clair, insol. dans un excès de R. pas trop concentré, très sol. en bleu dans l'amm., noircissant à la longue à froid, ou immédiatement en chauffant légèrement. S'il y a un très grand excès de KOH concentrée, le pr. se dissout en bleu.

Ammoniaque. — Pr. bleu verdâtre de sel basique extrêmement sol. dans un excès de R. en un liq. bleu céleste caractéristique ; pas de pr. et couleur bleue immédiate si l'on part d'une liq. acide.

CO^3K^2. — Pr. bleu verdâtre d'hydrocarbonate noircissant par l'ébullition, sol. dans l'amm. en un liq. bleu, et dans KCy en un liq. incolore.

CO^3Ba. — Pr. complet de CuO à l'ébullition.

$S^2O^3Na^2$. — A froid, réduction à l'état de sel cuivreux, puis pr. de Cu^2S mélangé de S, complet à chaud, même avec SO^4H^2 ou HCl libre.

CySK. — Coloration brune sans précipitation ; pr. blanc complet de sulfocyanure cuivreux CySCu si l'on réduit au préalable à l'état de sel cuivreux par SO^2.

Ferrocyanure. — Pr. brun rouge, insol. dans HCl ; simple coloration rouge dans les sol. très étendues (caractère très sensible).

Fe, Zn ou Sn mètalliques. — Dépôt rouge de Cu, surtout si la liq. est un peu acide ; dépôt lent, si la liq. est très étendue (caractère sensible) ; caractère encore plus net avec le couple Zn-Pt ; le cuivre se dépose sur le platine.

SO^4H^2 très concentré, ajouté en grand excès dans une sol. de chlorure cuivrique donne un pr. ocre jaune de $CuCl^2$ anhydre (on obtient quelquefois ce pr. dans le traitement des chalkopyrites par l'E. R. qui donne SO^4H^2 et $CuCl^2$, et l'on risque de prendre ce pr. pour une gangue insol. ; l'addition d'eau le fait disparaître). Une sol. saturée de KBr avec 1/2 vol. de SO^4H^2, additionnée de quelques gouttes d'un sel cuivrique, donne pour le même motif une belle coloration rougeâtre, disparaissant par addition d'eau, caractéristique du cuivre même en présence d'autres métaux.

Bec Bunsen. — Les sels cuivreux ou cuivriques colorent la flamme en vert plus ou moins bleuâtre.

Chalumeau. — Avec le borax on obtient une perle verte au F. O., incolore à chaud et rouge opaque à froid dans le F. R. Sur le charbon, au F. R. avec CO^3Na^2, on obtient des grains métalliques de couleur rouge.

DOSAGE DU CUIVRE

Le cuivre peut être dosé pondéralement, colorimétriquement, volumétriquement ou électrolytiquement.

269. Dosage pondéral du cuivre.

On dose le cuivre sous torme de cuivre métallique, d'oxyde CuO ou de sulfure Cu^2S.

100 p. de CuO contiennent 79,89 p. de Cu
— Cu^2S — 79,85 —

a) **Dosage à l'état de Cu métallique.** — En dehors de la pr. électrolytique que nous étudierons ci-après, on peut, pour des essais rapides dans les usines métallurgiques, précipiter le cuivre en liq. acide par une lame de fer ou de zinc ; c'est une méthode très ancienne dite *méthode suédoise*, donnant des résultats très exacts quand on a affaire à une sol. HCl ou sulfurique de Cu, ne renfermant aucun autre métal précipitable par Fe ou Zn.

La sol. débarrassée au besoin de l'a. azotique par évaporation à sec avec HCl ou SO^4H^2, est placée dans une capsule de platine ou de porcelaine tarée ; on l'étend, si elle est très concentrée, et on y place un fragment de zinc pur (sol. sans résidu dans HCl). On ajoute au besoin HCl de façon à obtenir un dégagement modéré d'H, et on couvre la capsule avec un entonnoir renversé. Une partie du cuivre se dépose sur le platine, l'autre forme un dépôt spongieux rouge. Au bout d'1 à 2 h., tout le cuivre est déposé, ce qu'on vérifie par H^2S avec une goutte de la liq. qui ne doit plus se colorer en brun. Le dépôt se forme plus vite avec le platine à cause du couple galvanique formé avec le zinc.

On s'assure que tout le zinc est dissous, en ajoutant de nouveau HCl et constatant avec une baguette de verre qu'il n'y a plus de corps dur. On comprime la mousse de cuivre avec un agitateur en verre à bout aplati, on décante la liq. acide, lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau bouillante; il n'y a pas d'entraînement à craindre, si le dépôt est assez important pour être aggloméré. On lave enfin avec de l'alcool, sèche à l'étuve à 100° rapidement, et pèse. Le dosage est exact à moins de 1 millième près avec un poids de cuivre de quelques décigrammes.

b) **Dosage à l'état d'oxyde cuivrique.** — Si l'on a des oxysels à acides volatils ou fac[t] décomposables par la chaleur (carbonates, azotates purs), il suffit de calciner au rouge en capsule tarée en chauffant d'abord avec précaution et couvrant la capsule à cause des décrépitations, poussant ensuite au rouge en capsule découverte en atmosphère bien oxydante, puis refroidissant dans un exsiccateur et pesant rapidement pour éviter l'absorption de l'humidité par CuO.

Si la liq. contient des métaux alcalins, il faut précipiter le cuivre à l'état d'hydrate par la potasse à l'ébullition avec le moindre excès possible de potasse, et en liq. étendue pour éviter la redissolution de $Cu(OH)^2$. On lave plusieurs fois par décantation en faisant bouillir chaque fois le pr. (comme pour la précipitation de $Co(OH)^2$ en vue d'enlever tout l'alcali, 243 *a*). On recueille les liq. de lavage sur filtre, jette à la fin le pr. sur filtre et lave encore plusieurs fois à l'eau bouillante; on sèche à l'étuve, calcine le filtre à part dans une capsule tarée, ajoute quelques gouttes d'a. nitrique pour réattaquer le cuivre réduit par le charbon, recalcine, ajoute le pr. principal et calcine le tout au rouge, puis refroidit dans l'exsiccateur et pèse (vérifier par l'eau chaude sur le pr. qu'il n'y a plus d'alcali, et par H^2S dans le filtrat, qu'il n'y a plus de cuivre).

On a des résultats très exacts, mais la méthode n'est que d'une application assez rare, puisque, s'il y avait des métaux autres que les métaux alcalins, ils seraient précipités partiellement ou totalement par la potasse.

c) **Dosage à l'état de sulfure cuivreux.** — La précipitation peut être effectuée par H^2S, par l'hyposulfite de Na, ou le sulfocyanure d'Am.

1° Précipitation par H^2S. — C'est la méthode la plus employée dans les laboratoires, parce qu'elle permet de nombreuses séparations.

Dans la sol. (HCl ou sulfurique mais pas, ou du moins très peu azotique autant que possible) on fait passer un courant d'H^2S en chauffant la liq. presque à l'ébullition ce qui rend le pr. plus dense et mieux lavable. Si on ne peut pas éviter la présence, d'NO^3H, on ne doit pas chauffer, l'a. azotique bouillant même dilué dissolvant CuS. On peut filtrer immédiatement si l'on a précipité à chaud ; sinon, on sature par H^2S, bouche la fiole et laisse déposer jusqu'à décoloration complète de la liq. (ce qui quelquefois est assez long parce que CuS donne facilement des sol. colloïdales). On décante sur filtre, lave par décantation avec de l'eau sulfhydrique, puis jette sur filtre et lave encore à l'eau sulfhydrique (autant que possible, on laisse toujours le pr. immergé dans l'eau sulfhydrique), sèche rapidement le filtre à l'étuve, détache le pr. que l'on met avec du soufre en creuset de porcelaine taré, calcine le filtre à part, remet les cendres avec le pr. et chauffe au R. V. soit en double creuset avec charbon intercalé, soit dans un courant d'H si l'on opère avec creuset de Rose, et pèse le Cu^2S formé.

On pourrait aussi calciner CuS en capsule ouverte pour l'oxyder et obtenir CuO ; avec un poids un peu fort on risque d'avoir un peu de So^4Cu avec CuO, et ce procédé expéditif ne doit s'employer que pour de faibles pr. de CuS.

La précipitation du Cu à l'état de CuS peut aussi être faite par Na^2S, mais uniquement en vue de séparation d'avec les métaux à fonction acide : on opère en sol. neutralisée par la soude.

2° Précipitation par l'hyposulfite de Na. — Cette méthode a l'avantage de donner immédiatement Cu^2S plus facile à laver que CuS.

La sol. acide (HCl ou sulfurique, mais non azotique) est portée à l'ébullition et on ajoute peu à peu une sol. d'hypo., jusqu'à ce que l'addition d'une goutte d'hypo. ne donne plus de pr. noir et seulement du soufre blanc. Il importe, si la liq. est HCl, qu'elle soit bien acide, pour que le Cu^2Cl^2 qui peut se former par réduction puisse se dissoudre dans la liq. On décante sur filtre après quelq. min. d'ébullition, recueille sur filtre le Cu^2S mêlé de S, lave à l'eau bouillante et calcine comme précédemment avec de la fleur de soufre, pour obtenir Cu^2S pur.

3° Précipitation par le sulfocyanure d'Am. — La liq. ne doit contenir ni NO^3H, ni azotates, et doit être faiblement acide (HCl ou sulfurique) et assez étendue.

On commence par la soumettre à un courant de SO^2, d'abord à froid, puis à chaud, de façon à rendre la sol. seulement cuivreuse. Si l'on a dû laisser un peu de NO^3H, SO^2 l'élimine sous forme de vapeurs rutilantes, et on doit continuer après leur dégagement le courant de SO^2. On laisse refroidir à 60° environ sans interrompre le courant d'SO^2, et verse alors une sol. d'AmCyS. La liq. se colore en brun verdâtre, puis se décolore en donnant le pr. blanc de sulfocyanure cuivreux ; on ajoute le sulfocyanure d'Am jusqu'a ce qu'il ne se forme plus de pr. blanc, ni de coloration. Le pr. doit être blanc ou violacé ; s'il est jaunâtre, l'opération est manquée (réduction par SO^2 incomplète). On le jette sur un filtre assez grand, parce qu'on ne doit pas le remplir entièrement, sans quoi le pr. grimpe le long des parois (on laisse le liq. à 2 cm. du bord du filtre). Le pr. lavé à l'eau chaude et desséché est traité exactement comme CuS, par calcination avec fleur de soufre en double creuset ou en creuset de Rose avec courant d'H ; on a Cu^2S pur comme résidu.

Ce procédé est assez compliqué, mais il a l'avantage que, de tous les corps avec lesquels il est associé dans ses minéraux et produits d'art, Cu précipite seul par le sulfocyanure en liqueur HCl. Il peut servir notamment pour séparer le Cu du Zn, sans crainte d'entraîner Zn avec Cu comme dans la méthode par courant d'H^2S.

270. Dosage colorimétrique du cuivre.

Les procédés colorimétriques peuvent être employés avantageusement pour le dosage de traces de Cu dont le dosage pondéral serait incertain : le dosage colorimétrique est dans ce cas beaucoup plus exact qu'une pesée à cause du pouvoir colorant très grand de certains composés cuivriques. Deux procédés peuvent être employés suivant les teneurs : la méthode au ferrocyanure pour l'évaluation de faibles traces (1 mgr. et au-dessous) et la méthode à l'ammoniaque pour l'évaluation de qtés de Cu plus importantes, mais ne dépassant pas 1 ou 2 centigrammes.

a) **Procédé au ferrocyanure.** — Le principe est que le ferrocyanure de K ajouté à froid à une sol. neutre de Cu très pauvre donne une coloration brune ou rouge, d'autant plus forte qu'il y a plus de Cu.

On procède par comparaison avec une liq. de même vol. amenée à égalité de teinte et contenant une qté connue de Cu. La liq. doit être exempte de fer (on l'élimine par 2 ou 3 pr. successives à l'amm.) et exactement neutre. Pour cela, on neutralise par l'amm. en léger excès et on fait bouillir pour chasser l'excès d'amm. Si la liq. est alcaline, on acidifie d'abord par NO^3H et on revient en arrière par NH^3. On prend deux éprouvettes graduées de 150 cmc. de même diamètre et on verse dans chacune 5 gouttes d'une sol. de ferrocyanure (à 1/25). Dans l'une, on verse la sol. à étudier et on amène le volume à 150 cmc ; dans l'autre on versée 150 cmc. d'eau pure ; puis dans chaque éprouvette 5 cmc. d'azotate d'Am. en sol. au 1/10, et dans la deuxième éprouvette (à eau pure) une sol. de SO^4Cu (à 0gr,395 de sel cristallisé par litre, soit 0gr,0001 de Cu par cmc.) goutte à goutte avec une burette graduée au 1/10 de cmc. en agitant, et on en ajoute jusqu'à égalité des teintes : la qté de sol. de Cu ajoutée (qui ne doit pas dépasser 1 ou 2 cmc. pour que les volumes restent à peu près égaux) donne la teneur en Cu de la liq. étudiée.

b) **Procédé à l'ammoniaque.** — Les sels cuivriques additionnés d'un excès d'amm. donnent une coloration bleue d'autant plus intense que la qté de Cu est plus grande : par comparaison avec des liq. à teneur connue en Cu, on déduit la teneur du liquide étudié.

Il faut opérer en sol. exclt azotique ou HCl, mais pas sulfurique. Si l'on a p. e. du CuS recueilli sur filtre, on le sèche et calcine dans une capsule, et dissout dans 5 cmc. d'a. azotique. On ajoute 10 cmc. d'amm., jette sur un filtre à plis, et reçoit le liq. dans une éprouvette graduée de 150 cmc. comme ci-dessus et on amène à 100 cmc. p. e. Dans une éprouvette de même diamètre, on verse 10 cmc. d'amm., amène à 100 cmc. avec de l'eau, et verse avec une burette graduée une sol. titrée de nitrate de Cu, contenant p. e. 1/2 mgr. de Cu par cmc. ; on verse jusqu'à égalité des teintes et on n'a qu'à multiplier la qté de Cu versée par le rapport des volumes pour avoir la teneur de la première éprouvette.

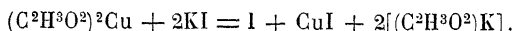
On peut aussi préparer d'avance des flacons tous pareils (de 1/4 litre par exemple) avec des teneurs connues de Cu (2 mgr., 4 mgr., etc.). On verse la liq. étudiée dans un flacon identique, complète le vol. et voit entre lesquels il se place comme teinte. On peut encore comparer avec le colorimètre Dubosc la liq. obtenue à des liq. types de teneur voisine.

D'une façon générale, il ne faut pas dépasser 10 mgr. de Cu par 100 cmc., et l'on doit avoir 10 cmc. d'amm. libre par 100 cmc. pour obtenir des teintes bien comparables.

271. Dosage volumétrique du cuivre.

De nombreuses méthodes ont été proposées ; aucune ne vaut les dosages pondéraux, mais elles sont un peu plus expéditives. On décrira en détail les deux plus employées, à l'iodure de K (Haen) et au sulfocyanure d'Am (Volhard), et l'on indiquera ensuite le principe seulement de quelques autres méthodes.

a) **Méthode à l'iodure de K.** — C'est une méthode très précise, convenant bien au dosage de faibles qtés de cuivre et dont on a déjà vu le principe (268) ; on amène le cuivre en sol. acétique et ajoute KI ; I est mis en liberté et reste dissous dans l'excès de KI, d'après la réaction :

$$(C^2H^3O^2)^2Cu + 2KI = I + CuI + 2[(C^2H^3O^2)K].$$

On opère comme il suit. Le cuivre a été généralement précipité à l'état de sulfure par l'hyposulfite ; on calcine Cu^2S et le dissout par quelques gouttes d'a. azotique, puis de l'eau ; on ajoute un léger excès de CO^3Na^2 pour neutraliser NO^3H, puis on acidifie par de l'a. acétique au 1/5. Dans la liq. ainsi préparée et dont le volume ne doir pas dépasser 5 cmc., on ajoute 1 gr. de KI en cristaux qui donne un pr. blanc jaunâtre de CuI avec une liq. brune d'iode dissous dans KI. On verse alors avec une burette graduée de l'hyposulfite de Na à 4 gr. par litre (1 cmc. correspond à environ 0gr,001 de Cu) jusqu'à faible coloration jaune, en agitant constamment. On ajoute alors de l'empois d'amidon et achève jusqu'à décoloration totale. Ainsi qu'on l'a vu précédemment (268), la réaction précédente qui ne serait pas tout à fait complète sans l'hypo. le devient par suite de l'élimination progressive de l'iode par l'hyposulfite.

L'hypo. doit être titré au moyen d'une liq. de Cu de titre connu (p. e. 1 gr. de Cu pur électrolytique dissous dans NO^3H et amené à 1 litre) dont on prélève 10 cmc. et qu'on traite comme ci-dessus, en ayant soin d'avoir pour le titre et l'essai mêmes concentrations de l'a. acétique, des sels de Na et autres sels étrangers.

Cette méthode est employée dans les usines métallurgiques pour doser le Cu contenu en faible qté dans les pyrites grillées. Il faut qu'il y ait peu de Cu (pas plus de 0gr,05). La présence du zinc ne gêne pas. Pour des teneurs plus fortes de cuivre, il suffit d'augmenter avec de l'eau acétique le vol. de la liq. où l'on met KI, et d'employer 3 à 5 gr. de KI.

b) **Méthode au sulfocyanure.** — Le principe de cette méthode, très usitée en Allemagne, consiste à précipiter par un léger excès de sol. titrée de sulfocyanure d'Am la sol. neutre de Cu, saturée de SO^2 puis portée à l'ébullition, et de titrer en retour l'excès de sulfocyanure, dans la liq. refroidie, avec une sol. titrée d'argent, après addition de sulfate

ferrique et d'a. nitrique. La liq. ne doit contenir ni halogènes, ni Ag, ni Hg ; le zinc ou le fer ne gênent pas. On opère comme il suit :

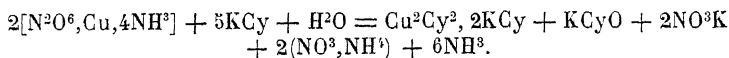
La sol. de Cu, excl[t] nitrique ou sulfurique, est placée dans un ballon jaugé de 1/2 litre, et neutralisée par CO^3Na^2 (bien exempt de chlorure) ; on additionne la liq. d'une sol. saturée d'SO^2 (50 cmc. par 0gr,5 de cuivre), fait bouillir et précipite le cuivre par un léger excès d'une sol. de sulfocyanure d'Am, titrée d'après une sol. type d'argent, de teneur connue.

On refroidit la liq., complète à 1/2 litre avec de l'eau froide, et verse sur un filtre sec. On prélève 100 cmc. du filtrat qu'on additionne de 5 cmc. d'une sol. saturée à froid de sulfate ferrique. puis de quelques gouttes d'a. nitrique, et l'on verse la sol. type d'argent jusqu'à disparition de la couleur rouge du sulfocyanure ferrique. On en conclut le vol. de sulfocyanure employé à précipiter le cuivre, et l'on en déduit le poids de celui-ci, en convertissant en cuivre le titre du sulfocyanure en argent : comme 108 p. d'Ag exigent la même qté de sulfocyanure que 63p,6 de cuivre, le titre en argent du sulfocyanure doit être multiplié par $\frac{63,6}{108} = 0,588$.

Nota. — Nous mentionnerons pour mémoire les méthodes suivantes moins employées que les précédentes, et inférieures comme précision :

1° *Méthode de Weyl* consistant à traiter une sol. HCl chaude de cuivre par du chlorure stanneux, titré par comparaison avec une sol. cuivrique de teneur connue : la fin de la réaction est marquée par la disparition (difficile à bien saisir) de la couleur verte que donnent avec HCl les sels cuivriques même très dilués.

2° *Méthode de Parke*, consistant à traiter une sol. amm. froide d'azotate cuivrique par une sol. de KCy, jusqu'à disparition de la couleur bleue par suite de la transformation du sel cuivrique en cyanure cuivreux, suivant la réaction :

$$2[N^2O^6,Cu,4NH^3] + 5KCy + H^2O = Cu^2Cy^2, 2KCy + KCyO + 2NO^3K + 2(NO^3,NH^4) + 6NH^3.$$

La sol. de cyanure est titrée par rapport à une sol. de cuivre, à la même temp. et contenant exactement les mêmes qtés de réactif que l'essai : sans quoi les résultats sont inexacts.

272. Dosage électrolytique du cuivre.

De tous les métaux que l'on peut doser électrolytiquement, c'est le cuivre qui donne le plus simplement les résultats les plus précis et c'est le mode de dosage qui tend à être excl[t] employé dans les laboratoires industriels.

On part d'une sol. azotique ; un peu d'a. sulfurique ne nuit pas, mais une liq. excl[t] sulfurique donne un dépôt noirâtre et plus lent. HCl doit être absolument proscrit, car alors le dépôt est spongieux et, de plus, il y a attaque de l'électrode positive. Les meilleures conditions sont une liq. excl[t] azotique, contenant 5 p. 100 d'acide concentré ; on peut chauffer à 60°-90° pour activer le dépôt. Un élément Bunsen, petit modèle, suffit (1 ampère au maximum). On opère avec des électrodes en platine. Il n'est pas nécessaire en général de faire des mesures électriques exactes et il suffit de savoir que des courants trop intenses donnent un dépôt brun mélangé de Cu^2O et souvent spongieux. Avec une opération bien conduite, on doit avoir un dépôt d'un beau rouge rosé, bien adhérent à l'électrode négative. A froid (25° à 30°), on peut déposer 0gr,25 en 5 heures avec un courant $ND_{100} = 0,5$ à 1 amp., et 2,2 à 2,5 volts (Classen). A chaud, le dépôt se produit plus vite, mais en général, si le dépôt doit être un peu important, on prefère le faire lentement (en 18 à 24 h.). Avec des électrodes tournantes, on peut employer des courants beau-

coup plus forts, 3 à 4 volts et 4 à 5 amp., sans que le dépôt cesse d'être adhérent ; le dépôt est 10 à 12 fois plus rapide qu'avec des électrodes fixes.

Le terme de l'opération peut se constater, d'une façon très simple et très exacte : on enfonce un peu l'électrode négative, et on voit si le courant dépose encore du Cu sur la partie immergée (on peut déceler ainsi 0gr,00002 de Cu, d'après Riche). Si l'on ne peut pas enfoncer l'électrode, on prélève une goutte et vérifie la présence du cuivre au ferrocyanure (plus sensible que l'ammoniaque). Au reste les dernières traces de cuivre sont très longues à déposer, surtout à chaud, et le plus simple est d'évaluer le cuivre resté en sol. par un dosage colorimétrique.

On lave à *courant fermé* (sans quoi NO^3H redissoudrait Cu) à l'eau, puis à l'alcool, sèche 10 min. à 80°-90° et pèse.

Avec un courant faible et une liq. au maximum d'acidité, Fe, Zn ne précipitent pas. SnO^2 en suspension dans le liquide ne gêne pas non plus le dépôt du cuivre ; Pb, Mn se déposent au pôle + sous forme de PbO^2 et MnO^2. Bi gêne et se dépose après Cu ; As, Sb aussi ; Ag se dépose avec Cu ; des séparations préalables sont donc nécessaires (beaucoup de Pb gênerait aussi). On peut empêcher le dépôt de l'As en ajoutant au bain un peu de sulfate ferrique (0gr,1 de fer sous cette forme qui donne de l'arséniate ferrique non précipitable électrolytiquement). On empêche le dépôt de Sb par addition de sulfate de plomb (0gr,4) : Sb se dépose alors sur l'anode avec le plomb, au lieu de suivre le cuivre sur la cathode (Hollard).

273. Séparations du cuivre.

a. **Cu et métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux.** — La séparation se fait par H^2S en liq. HCl.

b. **Cu et Fe.** — Avec Fe au maximum, NH^3 en excès précipite Fe^2O^3 et redissout Cu, mais il y a toujours du Cu entraîné par absorption dans le pr. de Fe^2O^3 : le mieux est d'opérer par un courant d'H^2S en liq. HCl ou par l'hypo. en liq. sulfurique bouillante, en faisant au besoin précéder d'une pr. par NH^3 avec redissolution du pr., s'il y a peu de Fe et beaucoup de Cu.

c. **Cu et Zn.** — Un courant d'H^2S en liq. HCl précipite Cu seul, mais il y a toujours à redouter un entraînement de Zn par CuS. Il faut au moins 1/5 d'HCl en vol. pour maintenir Zn en sol. : au lavage, la dilution d'HCl laisse précipiter des traces de Zn dans le filtre. Il est préférable de séparer par l'hypo. en liq. sulfurique bouillante ou par le sulfocyanure en liq. sulfureuse : Zn reste alors entièrement en solution. Le dosage du Zn dans la liq. d'hyposulfite ou de sulfocyanure exige la destruction préalable des composés thioniques ou cyanurés ; on y arrive en versant NO^3H avec précaution, goutte à goutte dans la liq. bouillante. On filtre le soufre séparé et précipite ensuite le zinc par H^2S en liq. acétique.

d. **Cu et Ni ou Co.** — La séparation se fait par H^2S en liq. très HCl (1 p. HCl, 1 p. d'eau).

e. **Cu et Cd.** — Le procédé le plus simple consiste à précipiter les deux métaux par un courant d'H^2S en liq. faiblement HCl, et de reprendre les sulfures par SO^4H^2 étendu de 5 vol. d'eau et bouillant : CdS se dissout seul.

On peut aussi employer le procédé au sulfocyanure qui laisse Cd en sol., ou bien encore précipiter par CO^3Am^2 qui redissout tout le Cu et un peu de Cd ; dans la liq. on ajoute KCy en excès, puis fait passer un courant d'H^2S qui précipite Cd seul.

Enfin on peut précipiter Cu seul, par l'hypo. en sol. bien sulfurique ou HCl, bouillante (ne pas saturer l'acide par un excès d'hypo., car Cd précipiterait à son tour).

f. **Cu et As.** — Le pr. des sulfures de Cu et As est traité par Na^2S qui redissout As seul.

On peut aussi employer le sulfocyanure et SO^2, qui ne précipitent pas As.

On peut enfin précipiter As à l'état d'a. arsénique par la mixture magnésienne en sol. ammoniacale ; Cu reste en sol.

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DU CUIVRE

274. Essais industriels des minerais de cuivre.

Les essais industriels des minerais de cuivre se faisaient autrefois par des méthodes de voie sèche, calquées sur les procédés métallurgiques d'extraction du cuivre (essai de Cornwall, décrit par Rivot, t. IV, p. 364). Ces méthodes sont peu exactes et aujourd'hui complètement remplacées par des dosages de voie humide ou électrolytiques ; on isole le cuivre sous forme de sulfure, comme on le verra dans l'analyse complète d'une chalcopyrite, et le sulfure est grillé de façon à obtenir CuO qu'on redissout par l'a. azotique. Le cuivre est ensuite dosé soit volumétriquement par les méthodes déjà décrites (271 *a* ou *b*), soit électrolytiquement (272).

275. Analyse complète des minerais et mattes de cuivre.

L'analyse complète des minerais de cuivre : pyrite de cuivre, minerai de cuivre natif oxydé ou carbonaté, est facile quand ils sont assez purs ; par contre, l'analyse des minerais impurs tels que le cuivre gris, la bournonite, etc., contenant As, Sb, Pb, etc.., est longue et difficile.

On examinera d'abord les minerais sulfurés purs, sans parler des minerais oxydés ou carbonatés, qui ne sont que des cas particuliers des minerais purs sulfurés, avec suppression du dosage du soufre et, le cas échéant, dosage spécial de CO^2 par $BaCl^2$ amm. ; puis on étudiera les chalcopyrites avec galène et blende, sans As ni Sb, enfin les cuivres gris.

a. **Analyse d'une chalcopyrite pure.** — Il faut s'assurer tout d'abord qu'il n'y a pas d'As ou de Sb à l'app. de Marsh, en attaquant un peu de minerai par l'E. R., puis ajoutant de l'amm. et recherchant l'As dans le pr. Dans le cas où il n'y a ni As ni Sb, on n'a généralement dans les chalcopyrites que Cu, Fe, S, quartz, un peu de Zn, Al^2O^3, CaO et MgO. L'analyse s'effectue ainsi :

Soufre. — Le soufre se dose sur 0gr,5 à 1 gr. exactement comme pour le dosage du soufre dans la pyrite de fer, par la méthode de Lunge (82 *b*) ; la présence du cuivre ne gêne pas.

Si l'on ne tient pas à un dosage très précis du soufre, on peut précipiter directement SO^4H^2 par $BaCl^2$ dans la liq. ferrique primitive.

Métaux et gangue. — On attaque par l'E.R. 1 à 2 gr. du minerai suivant sa richesse en Cu. On expulse l'a. azotique par évaporisations réitérées avec HCl : on étend d'eau, filtre, et calcine la gangue qu'on pèse. Dans la liq HCl on fait passer un courant d'H^2S qui précipite le cuivre que l'on pèse à l'état de Cu^2S.

Dans le filtrat on chasse H^2S par l'ébull., peroxyde le fer par H^2O^2 pur, puis ajoute de l'amm. en excès à l'ébullition qui précipite Fe^2O^3, Al^2O^3 et le Mn, s'il y en a. Le pr. est calciné tel quel, ou bien on y fait les séparations habituelles.

Dans la sol. amm. on fait passer un courant d'H^2S pour vérifier s'il y a du zinc ; on sépare au besoin le ZnS précipité, et dans la liq. on recherche et dose Ca et Mg comme d'habitude.

L'argent et l'or sont dosés par un essai spécial de V. S. (325).

b. **Chalcopyrite avec galène et blende.** — On peut avoir réunis dans un semblable minerai : $CuFeS^2$, FeS^2, ZnS, PbS, CO^3Fe, CO^3Ca, SO^4Ba et du quartz.

Soufre et gangue. — Le dosage du soufre se fait sur 1 gr. qu'on attaque par l'E. R., etc., mais on doit précipiter directement SO^4H^2 dans la liq. ferrique HCl, car la précipitation préalable du fer par l'amm. entraînerait dans ce cas SO^4Pb dans l'hydrate ferrique. Il n'y a pas de difficultés s'il y a peu de plomb ; le peu de $PbCl^2$ formé dans l'attaque par l'E. R. reste en sol. S'il y en avait une qté notable, il serait nécessaire de filtrer et laver toujours à l'ébullition pour maintenir $PbCl^2$ en sol. ; s'il y en avait beaucoup, il faudrait laver avec de l'acétate ou du tartrate d'Am pour dissoudre le sulfate de plomb qui resterait dans la gangue.

Le soufre est précipité par $BaCl^2$ dans le filtrat bouillant ; le résidu est formé de quartz et de SO^4Ba. On le pèse tel quel après calcination, ou bien on lui applique la méthode de Dulong (11 *a*), si l'on veut avoir le baryum. Dans le cas où la gangue serait noirâtre, il pourrait y avoir de la cassitérite dans le quartz ; dans ce cas, après avoir appliqué la méthode de Dulong par V.H. et retiré le baryum, il faudrait soumettre le résidu calciné à l'action d'un courant d'H pour réduire SnO^2, et reprendre par HCl qui dissoudrait Sn et laisserait finalement du quartz pur.

CO^2. — Se dose par attaque à l'E. R. en recevant CO^2 dans $BaCl^2$ amm.

Métaux. — Se dosent sur 2 à 3 gr. On attaque par HCl et quelques gouttes d'a. azotique et l'on filtre (sur le résidu insol., on pourrait doser le baryum plus exactement que dans l'essai pour le dosage du soufre). Si la qté de plomb est notable, il faut l'enlever de la gangue par l'eau bouillante HCl ou l'acétate d'amm., mais non par le tartrate qui gênerait plus tard pour la pr. des métaux.

Dans la sol. HCl, on fait passer un courant d'H^2S ; on a un pr. P contenant Cu, Pb et un peu de zinc, et une liq. L contenant Zn, Fe, Ca.

Le pr. P est séché et séparé du filtre ; on incinère celui-ci et on traite les cendres et le pr. par un peu d'a. azotique, puis quelques gouttes d'SO^4H^2 ; on chauffe progressivement jusqu'à sec et on a les 3 sulfates de Pb, Cu, Zn comme résidu. On reprend par de l'eau sulfurique un peu alcoolisée qui laisse SO^4Pb insol. et dissout SO^4Cu et SO^4Zn. On filtre, lave à l'eau un peu sulfurique et pèse SO^4Pb, calciné au R. S. en capsule tarée, avec les précautions qui seront indiquées à propos du plomb (278 *c*).

Le filtrat qui doit être franchement acide (sulfurique) est chauffé à l'ébullition jusqu'à disparition de toute odeur d'alcool, puis traité par l'hypo. versé goutte à goutte sans excès jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de pr. noir de Cu^2S. On filtre et dose le cuivre à l'état de Cu^2S. Dans le filtrat on sature l'a. sulfurique par NH^3, rend acétique et précipite ZnS par un courant de H^2S.

Dans la liq. L, portée à l'ébullition pour chasser H^2S, on peroxyde le fer par H^2O^2 pur et applique la méthode des acétates. On sépare ainsi le fer et on a une liq. acétique contenant Zn et Ca.

On fait passer un courant d'H^2S pour précipiter ZnS qu'on réunit au premier; dans le filtrat bouillant on dose la chaux par l'oxalate d'Am.

Tous les éléments étant ainsi dosés, on peut déterminer la proportion des espèces minérales de la façon suivante : d'après la qté de Cu trouvée, on calcule le poids correspondant de chalcopyrite $CuFeS^2$. Le surplus du fer est évalué en FeS^2, le plomb et le zinc en PbS et ZnS, et il ne doit plus y avoir d'excédent de soufre, celui du SO^4Ba ayant échappé forcément au dosage du soufre par V. H. et ayant suivi la baryte dans le résidu insoluble.

Pour l'argent et l'or, on fait l'essai spécial par V. S. (325).

c. **Analyse d'un cuivre gris**. — Les cuivres gris sont des minerais très complexes pouvant renfermer :

Cu	Zn	S	quartz
Pb	Ni	As	SO^4Ba
Fe	Co	Sb	CO^3Ca,

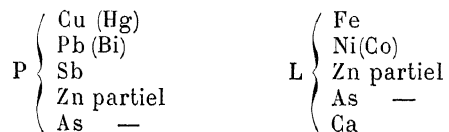
et de faibles qtés de Bi, Hg et Ag.

Soufre. — Le soufre se dose sur 1 gr. par la méthode du chlore et de la potasse (83) ou par voie sèche (84).

CO^2. — Se dose par attaque à l'E. R. en recevant CO^2 dans $BaCl^2$ amm.

Métaux et gangues. — On attaque 2 gr. en poudre très fine par HCl en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'a. azotique, et chauffant sans faire bouillir, pour ne pas perdre d'As ni de Sb ; lorsque la dissolution du minerai est complète, on étend d'eau en laissant la liq. très HCl pour maintenir Sb en sol., filtre et lave avec de l'eau très HCl bouillante : le quartz et SO^4Ba restent insol. sur le filtre et l'on a en sol. HCl les métaux avec l'As. Le résidu insol. est pesé tel quel ou analysé comme ci-dessus.

La sol. HCl, très acide et d'un taux d'acidité connu, est chauffée ; on y fait alors passer un courant d'H^2S, qu'on maintient en la laissant refroidir et ajoutant petit à petit un vol. déterminé d'eau froide jusqu'à ce que la sol. ne contienne plus que 5 p. 100 d'HCl. On a ainsi un pr. P de sulfures et une liq. L contenant :

P	Cu (Hg) Pb (Bi) Sb Zn partiel As —	L	Fe Ni(Co) Zn partiel As — Ca

Le pr. P est traité par une sol. tiède assez concentrée de Na^2S : As et Sb passent en sol. à l'état de sulfosels. Le résidu insol. des sulfures de Cu, Pb et Zn est traité comme ci-dessus par la méthode des sulfates insolubles (redissolution par NO^3H, addition de SO^4H^2 et évaporation à fumées blanches, etc.). Il y a en général trop peu de mercure pour qu'il y ait lieu à dosage quantitatif ; s'il y en avait une qté appréciable, on procéderait à la séparation préalable du HgS par l'a. azotique dans les sulfures insol. P comme il sera dit au mercure (293). S'il y a du Bi, ce qui est assez fréquent, il faut redissoudre le pr. de sulfures par l'a. azotique, et traiter la solution presque neutralisée par l'amm. par CO^3Am^2 à chaud qui précipite Pb et Bi et laisse Cu et Zn en sol. Cu et Zn sont séparés comme ci-dessus et Pb et Bi comme on le verra au bismuth (288).

La liq. L est neutralisée par l'amm. et traitée par Am^2S ; on obtient un pr. de sulfures de Fe, Ni, Co, Zn et une liq. de sulfosel d'As qu'on réunit à la précédente : cette sol. de sulfosels est traitée par HCl dilué qui précipite Sb^2S^3 et As^2S^3 qu'on sépare par l'une des méthodes ordinaires, celle au CO^3Am^2 p.e. (308). Dans le filtrat débarrassé d'H^2S par ébullition on dose Ca par l'oxalate d'Am.

Les sulfures de Fe, Ni, Co, Zn sont redissous par l'a. azotique, la liq. bouillie est filtrée pour en ôter le soufre, et l'on sépare les métaux par les méthodes déjà vues : méthodes des acétates pour séparer le fer (204 *b*), potasse et brome pour la séparation de Zn de Ni et Co (256 *e*).

En général, il y a trop peu d'argent pour qu'on puisse le doser par V. H. et l'on doit faire l'essai ordinaire par V. S. : s'il y en avait une proportion notable, on le retrouverait à l'état de AgCl dans la gangue insol. provenant de l'attaque à l'E. R. et on l'en retirerait par lavage à l'amm. sur filtre.

Nota. — Si l'on tenait à un dosage très exact de As et Sb (analyses minéralogiques p. e.) il vaudrait mieux alors attaquer le minerai par le chlore au R. S. (85), pour avoir tout As et Sb volatilisés avec S et Hg dans une liq. HCl, avec une faible partie seulement de Fe, Zn et Cu.

d. **Mattes et scories.** — Les mattes *bronzes* sont très ferrugineuses, les mattes *blanches* sont constituées par du Cu^2S presque pur. Leur analyse se fait exactement comme celle des sulfures plus ou moins impurs.

Les scories des traitements métallurgiques du cuivre sont des silicates à composition très variable ; il y a beaucoup de Cu libre dans les scories de raffinage (30 à 40 p. 100).

Elles sont souvent difficiles à attaquer par V. H. Le mieux est, après avoir épuisé la prise d'essai (1 gr. p. e.) par l'a. azotique dilué et chaud pour retirer les parties métalliques, de fondre le résidu avec 5 gr. de CO^3NaK au rouge en creuset de platine, puis on traite par HCl, fait tout passer en capsule de porcelaine, rajoute la première liq. azotique d'attaque, évapore à sec, insolubilise la silice et reprend par HCl ; on a ainsi un résidu de SiO^2 et un filtrat contenant tous les métaux : Fe, Cu, quelquefois Sn, Mn, Ni, Pb, etc., avec CaO, MgO et Al^2O^3, qu'on analyse par les méthodes déjà vues.

276. Analyse des alliages de cuivre.

On a à considérer : le *cuivre commercial* plus ou moins pur, les *bronzes* (cuivre et

étain), les *laitons* (alliages de cuivre et de zinc), les *maillechorts* (cuivre, zinc, nickel); on fait aussi des alliages de cuivre, plomb, antimoine, étain (*métaux antifriction*), qui seront étudiés à propos de l'étain.

a) **Analyse du cuivre commercial.** — Il contient seulement 0,1 à 1 p. 100 d'impuretés, qui peuvent être : Pb, Bi, Sn, Sb, As, Ag, Au, Pt, Fe, Ni, Co, Zn, S, Se, Te, C, P et O. Le plus souvent on n'a à rechercher que les éléments suivants : Pb, Bi, Sb, As, Ag, Fe, Ni, Co, Zn, S.

On a proposé beaucoup de méthodes par V. H. simple, ou aidée de méthodes électrolytiques. Nous donnerons seulement une méthode de V. H. dérivant de celle indiquée par R. Frésénius ; puis nous étudierons le dosage spécial de l'arsenic.

On attaque 100 gr. de cuivre par NO^3H ($d = 1,20$) ; on filtre le résidu insol. et on étend à 2 litres le filtrat sur lequel on prélèvera les parties aliquotes pour chaque dosage.

Le résidu insol. pouvant contenir un peu de Pb, Sn, As, Sb, Au, est traité par fusion au foie de soufre afin d'avoir, après reprise par l'eau, du PbS insol. et des sulfosels qu'on analyse comme il sera dit à propos de l'étain. Dans 1 litre (50 gr.) on précipite Ag par HCl et on filtre; le filtrat est additionné de SO^4H^2, évaporé à sec pour expulser NO^3H et HCl, et repris par l'eau sulfurique; SO^4Pb reste insol. et on filtre. Le nouveau filtrat est partagé entre plusieurs ballons et rendu HCl au 1/10; il est alors traité par H^2S à la temp. de 70° ; le pr. est séparé du liquide. Celui-ci contient Fe, Zn, Ni, Co qu'on dose par les procédés habituels après avoir concentré la liq. Le pr. contenant Cu, Bi, Sb, As est mis en digestion avec Na^2S à une douce chaleur ; on obtient un résidu de sulfures de Cu et Bi et des sulfosels. Ceux-ci sont analysés par les méthodes ordinaires. Les sulfures de Cu et Bi sont redissous par l'E. R.; on évapore à sec et reprend par l'eau; il reste un résidu de BiOCl avec un peu de cuivre qu'on sépare comme on le verra au bismuth (288).

Dans 400 cmc. (20 gr.) on dose le soufre par $(NO^3)^2Ba$. Ce dosage n'est pas très précis car $(NO^3)^2Cu$ favorise la solubilité de SO^4Ba; il est préférable de doser le soufre sur la liq. décuivrée par électrolyse (G. Chesneau, *C. R.*, **135**, 1342 ; 1902).

Dans 400 cmc. (20 gr.) on dose le phosphore en le précipitant à l'état de PO^4Fe par Fe^2Cl^6 et NH^3 puis recherchant et dosant le phosphore dans le pr. par la liq. molybdique.

Le cuivre se dose par différence, ou directement sur 1 gr. : on précipite par H^2S en liq. HCl, met en digestion le pr. avec Na^2S et redissout le résidu par l'E. R. On traite la sol. par CO^3Am^2 pour éliminer Pb et Bi, puis dans la liqueur rendue acétique, on fait passer un courant de H^2S pour précipiter le cuivre.

L'oxygène du Cu^2O contenu dans le métal se dose dans une opération spéciale par l'action d'un courant d'hydrogène pur au rouge sur le métal en limaille lavée au préalable dans de la potasse bouillante, puis de l'eau pure, desséchée rapidement d'abord à l'air, puis dans un courant de CO^2 sec et pur, en chauffant doucement pendant 5 min. La perte de poids permet d'apprécier la qté de Cu^2O, s'il y a pas d'autres corps éliminés en même temps que l'oxygène (Hampe).

Dosage spécial de l'arsenic. — On peut fac[t] séparer et doser l'arsenic par un procédé déjà vu pour le fer (224 *a*), et qui consiste à traiter à chaud le métal par une sol. acide de $FeCl^3$ (pour 1 gr. de métal, employer 25 cmc. de $FeCl^3$ à 600 gr. par litre, et 20 cmc. d'HCl). On distille presque tout le liq., rajoute HCl et redistille encore : tout l'arsenic passe à l'état de chlorure $AsCl^3$ dans le liq. distillé où on le dose par les procédés habituels.

b) **Analyse des bronzes.** — Les bronzes ordinaires contiennent de

80 à 95 p. 100 de cuivre et 20 à 5 p. 100 d'étain. Ils sont souvent additionnés de petites qtés de zinc (1 à 4 p. 100), plomb, fer, nickel, manganèse, quelquefois de phosphore (bronze phosphoreux). Il existe aussi des bronzes divers sans étain (bronze d'aluminium, p. e).

1° Bronze ordinaire sans phosphore. — On attaque 1 gr. d'alliage dans une capsule de porcelaine couverte par 15 cmc. d'NO^3H étendu (d = 1,20), pour ne pas entraîner de Pb dans le SnO^2 insol. S'il y a beaucoup d'étain l'attaque est difficile; on la facilite en écrasant les copeaux métalliques dans la capsule avec une baguette de verre à bout aplati. Quand le métal est complètement attaqué, il faut évaporer au B. M. *presque* jusqu'à siccité, ajouter 100 cmc. d'eau (si l'on avait évaporé jusqu'à sec par inadvertance, ajouter avant d'étendre d'eau 1 cmc. d'NO^3H pour dissoudre l'azotate basique de cuivre formé) faire bouillir assez longtemps pour bien précipiter SnO^2, filtrer et laver le pr. avec de l'eau à 1 p. 100 d'NO^3H jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus la réaction du cuivre au ferrocyanure. On termine le lavage par de l'eau pure, sèche, calcine et pèse SnO^2, comme il sera dit à propos de l'étain. Le filtrat contenant le cuivre avec un peu de Zn, Pb, Fe, Mn, Ni est additionné de 2 cmc. de SO^4H et évaporé au B. M., puis au bain de sable jusqu'à fumées blanches et expulsion de presque tout l'a. sulfurique en excès. On reprend par 50 cmc. d'eau contenant 1 cmc. de SO^4H^2, et on agite bien en écrasant avec un agitateur en verre, laisse refroidir, puis ajoute un peu d'alcool pour rendre SO^4Pb encore plus insol.: on laisse reposer quelques heures et on filtre en lavant avec de l'eau contenant un peu d'a. sulfurique et d'alcool, puis avec de l'eau simplement alcoolisée; on sèche, calcine au R. S. et pèse comme il sera dit à propos du plomb.

Le filtrat est évaporé au B. M. jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur d'alcool, on rajoute SO^4H^2, fait bouillir et verse de l'hypo. goutte à goutte pour obtenir Cu^2S. La liq. filtrée contient Fe, Zn, Ni, Mn ; on ajoute de l'a. azotique goutte à goutte et fait bouillir pour détruire les composés thioniques s'il en reste, puis on ajoute H^2O^2 et NH^3 qui précipitent Fe^2O^3 et Mn^6O^{11}. Le filtrat amm. contenant Zn et Ni est porté à l'ébullition jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur d'amm., puis on sépare Zn et Ni par les méthodes ordinaires, potasse et Br p. e. (256 *e* 1°).

2° Bronzes phosphoreux. — Leur composition est assez variable ; il peut y avoir jusqu'à 1 p. 100 de phosphore, souvent beaucoup moins. L'arsenic remplace parfois le phosphore (arsenic-bronze), quelquefois P et As s'y trouvent tous les deux. Dans l'alliage on introduit aussi, outre le cuivre et l'étain, du Mn et quelquefois une certaine qté de Pb.

On attaque 2 à 5 gr. de bronze par l'a. nitrique comme ci-dessus, et on sépare le SnO^2 produit qui entraîne tout le phosphore et l'arsenic. On traite le résidu humide par Na^2S concentré qui redissout entièrement le pr. (il reste PbS insol. s'il y avait Pb dans le SnO^2). Les sulfosels décomposés par HCl laissent précipiter SnS^2 et As^2S^3, le phosphore reste en sol. HCl et l'on filtre. Dans le filtrat porté à l'ébullition pour chasser H^2S, on verse de l'amm. en excès, puis ajoute de la mixture magnésienne pour précipiter le phosphore.

Les sulfures d'étain et d'arsenic sont dosés comme on le verra l'étain.

Le Cu, Pb, Mn, etc. sont dosés sur le premier filtrat comme on l'a déjà vu, en prenant une partie aliquote pour doser le cuivre, si l'on est parti d'un poids assez fort.

3° Bronzes divers. — Le bronze d'aluminium contient 90 à 93 p. 100 de Cu, 10 à 7 p. 100 d'Al avec des traces de fer, zinc, etc... L'analyse se fait sans difficulté après précipitation du Cu par H^2S en liq. acide. On précipite Fe et Al par la méthode des acétates et on les sépare s'il y a lieu ; puis on précipite le zinc par H^2S en liq. acétique.

c) **Analyse des laitons.** — Les laitons sont des alliages de cuivre et

de zinc contenant de 20 à 40 p. 100 de zinc et de 80 à 60 p. 100 de cuivre. Ils contiennent en outre toujours d'autres éléments ajoutés intentionnellement, ou provenant d'impuretés des métaux constituants : du plomb et du fer presque toujours (jusqu'à 1 p. 100 de chacun) et des traces d'As, Sb et Sn. Le métal Δ est un laiton plus riche en zinc que le laiton ordinaire, avec 3 p. 100 de Pb, Fe et Mn.

Il faut d'abord rechercher si As et Sb sont en proportions dosables (ils ne sont jamais ajoutés intentionnellement). La recherche se fait en attaquant 1 gr. par l'E. R., ajoutant 0gr,25 de Fe^2O^3 dissous dans HCl et précipitant par l'amm.; Fe^2O^3 est filtré, lavé, dissous dans l'a. sulfurique et versé dans un app. de Marsh. Le plus souvent les taches sont insignifiantes et on évalue la proportion d'après leur aspect (106 *b* 2°).

Le dosage des métaux se fait sur 2 gr. qu'on attaque par 25 cmc. d'a. azotique au demi dans une capsule couverte ou dans un verre cylindrique de façon à avoir SnO^2 insol. et tous les autres métaux en sol. azotique : l'analyse s'achève exactement comme pour les bronzes.

Le phosphore se dose comme dans le cuivre commercial en attaquant un poids assez fort par l'E. R., ajoutant $FeCl^3$, précipitant par l'amm. et dosant le phosphore entraîné dans le pr. par le réactif molybdique.

d) **Analyse des maillechorts.** — Ils peuvent contenir : 40 à 50 p. 100 de Cu, 10 à 30 p. 100 de Ni, 13 à 40 p. 100 de Zn, de faibles qtés de Fe, Pb et Sn, parfois des traces d'As.

Leur analyse se fait comme celle des laitons et des bronzes. On obtient à la fin une liq. contenant Zn et Ni qu'on sépare comme d'habitude, p. e. par la méthode à la potasse et au brome (256 *e* 1°).

e) **Analyse électrolytique des alliages de cuivre.** — Au lieu de procéder excl[t] par V. H., on peut aussi faire l'analyse des alliages de cuivre par les méthodes électrolytiques combinées au besoin avec des procédés de V. H.; voici p. e. comment on peut faire l'analyse d'un laiton contenant Cu et Zn, avec un peu de Pb et Fe (méthode de Riche).

On opère sur 0gr,3 à 1 gr. au maximum; on dissout par l'a. azotique, évapore presque tout l'acide, et électrolyse la liq. convenablement étendue et chauffée à 70°. Le cuivre se dépose au pôle — et le plomb au pôle + (sur le creuset extérieur de l'app. Riche). Le creuset intérieur (pôle —) est pesé et on obtient ainsi le cuivre; celui-ci est dissous, on remet le cône en place et on rétablit le courant, mais en intervertissant les pôles de façon à transporter le PbO^2 sur le cône (cette fois pris comme anode) avec lequel il est pesé.

Le fer reste en sol., parce que la liq. est fortement acide. On le précipite par l'amm. à l'état de FeO^3 qu'on pèse (opérer par précipitations répétées pour ne pas entraîner de zinc). La liq. débarrassée du fer est évaporée à sec, le résidu est repris par SO^4H^2 et chauffé à sec pour chasser NO^3H et l'excès de SO^4H^2. On sursature par l'amm., on ajoute 5 gr. de sulfate d'Am, 3 à 5 gouttes d'SO^4H^2 et électrolyse pour précipiter le zinc; au bout de 2 heures, on ajoute encore 5 gr. d'SO^4Am^2, et termine l'électrolyse (255).

Pour les bronzes, après attaque à l'a. azotique et séparation de SnO^2 par filtration, on continue comme pour les laitons. SnO^2 est dosé par les procédés de V. H. (on peut même se dispenser de fitrer SnO^2 qui ne gène pas le dépôt du cuivre).

PLOMB

Pb = 207,10

Etat naturel. — Le plomb est très répandu à l'état de sulfure PbS ou *galène*, généralement argentifère, qui est de beaucoup le principal minerai de plomb; vient ensuite le carbonate CO^3Pb ou *cérusite*, puis, comme minerais moins abondants et d'une importance secondaire, le sulfate SO^4Pb ou *anglésite*, et la *pyromorphite* 3PbO, P^2O^5, 1/3 $PbCl^2$. Le plomb se rencontre aussi en moindre qté dans un grand nombre de minéraux : sulfures, séléniures et tellurures complexes; molybdates, tungstates et chromates, etc.

277. Propriétés analytiques du plomb et de ses composés.

Le plomb fonctionne toujours comme élément divalent dans ses composés stables. Il a de grandes analogies avec les métaux alcalino-terreux (sulfate insol.). A l'inverse de Cu et Hg, il n'a qu'une très faible tendance à entrer dans des molécules complexes : il ne forme aucun complexe avec NH^3 et Cy, et ce n'est qu'avec les combinaisons organiques oxygénées (notamment avec l'a. tartrique et le tartrate d'Am) qu'il donne par substitution de Pb aux H des hydroxyles, des composés où ses propriétés spécifiques sont dissimulées sauf avec H^2S.

Comme métal, il est très oxydable à chaud et donne facilement PbO. Les composés du plomb électrolysés en présence d'a. azotique donnent non pas Pb au pôle —, mais PbO^2 (oxyde singulier) au pôle +; cette propriété est utilisée pour des séparations électrolytiques. Le plomb forme facilement avec le platine des alliages fusibles, et l'on doit à cause de cela éviter autant que possible de chauffer des composés plombeux dans des appareils de platine, à moins d'être sûr d'opérer en atmosphère bien oxydante.

Les combinaisons halogénées du plomb ressemblent beaucoup à celles de l'argent, mais elles sont un peu sol. dans l'eau et ne peuvent par suite servir que dans des cas exceptionnels en analyse chimique.

On n'a à considérer en analyse minérale que les composés suivants : $PbCl^2$, PbO, PbS, SO^4Pb et CrO^3, PbO.

Le *chlorure* $PbCl^2$ obtenu par pr. est une poudre blanche cristalline un peu sol. dans l'eau (1 p. dans 105 p. d'eau à 15° et dans 20 p. d'eau bouillante); si l'on ajoute progressivement de l'HCl à l'eau, la solubilité diminue d'abord et est réduite à 1 p. pour 1.100 p. d'eau à 15 p. 100 d'HCl, puis elle augmente ensuite progressivement et l'acide HCl concentré dissout 1 p. pour 34 p. de liquide. L'eau azotique en dissout moins que l'eau pure. Il est à peine sol. dans l'eau fortement

alcoolisée et pas du tout dans l'alcool absolu : ces propriétés jouent un rôle important dans les analyses, le plomb s'y trouvant toujours en sol. HCl ou azotique. Il fond au R. S. et se volatilise lentement au rouge.

L'*oxyde* PbO ou *litharge*, produit par oxydation de Pb à l'air est une poudre rouge clair ou jaune (*massicot*) un peu sol. dans l'eau, bleuissant le tournesol, fusible au rouge, un peu volatile au rouge blanc, fac[t] absorbable par les corps poreux quand elle est fondue : cette propriété est utilisée dans la coupellation des plombs argentifères. Il est fac[t] réductible et dissout aisément SiO^2 et les silicates au rouge ; il est très hygrométrique, ce qui est une gêne pour le dosage de l'eau dans les acides par évaporation à sec avec un poids connu de litharge en excès. Lentement sol. dans NO^3H, il se dissout rapidement dans l'a. acétique.

L'*hydrate* $Pb(OH)^2$ obtenu par V. H. est une poudre blanche insol. dans NH^3 mais sol. dans KOH ou NaOH avec lesquels il forme des plombites sol. d'où H^2S reprécipite le plomb.

Le *sulfure* PbS obtenu par V. H. est un pr. noir insol. dans l'eau et dans les alcalis, les sulfures alcalins et les acides forts dilués. Il est beaucoup moins insol. que CuS dans HCl, et il se rapproche à cet égard de Cd. En liq. bouillante la pr. est nulle avec 5 p. 100 d'HCl et partielle au-dessous de 5 p. 100, de plus il y a tendance en liq. concentrée et chaude à la formation du chlorosulfure $3PbS,PbCl^2$ rouge ; en liq. froide la pr. est complète avec 5 p. 100 d'HCl : la pr. doit donc être faite en liq. très étendue pour être complète, et pour que le pr. soit exempt de chlorosulfure.

PbS même humide est inaltérable à l'air à la temp. ordinaire, mais pendant la dessiccation à l'étuve à 100°, il augmente un peu de poids. Chauffé dans un gaz inerte, il se sublime rapidement au R. V. HCl concentré et chaud le dissout avec dégagement d'H^2S ; l'a. azotique le dissout avec dépôt de soufre et formation de sulfate, surtout s'il est concentré. SO^4H^2 concentré et chaud le transforme en sulfate.

Le *sulfate de plomb* SO^4Pb précipité par V. H. est une poudre blanche, lourde, sol. dans 22.800 p. d'eau pure, un peu moins dans l'eau aiguisée d'SO^4H^2 (sol. dans 36.500 p. d'eau acidulée) ; il est plus sol. dans l'eau contenant des sels amm., mais SO^4H^2 en excès l'en reprécipite. Il est tout à fait insol. dans l'alcool même étendu. Les sels amm. qui augmentent sa solubilité sont surtout l'azotate, l'acétate et le tartrate : ces deux derniers, rendus fortement alcalins par NH^3 en excès, sont constamment employés à cause de cela pour enlever SO^4Pb aux gangues insolubles.

SO^4Pb se dissout à chaud dans HCl concentré et aussi dans NO^3H

concentré et bouillant. L'eau pure ne le reprécipite pas de ses sol. azotiques ; SO^4H^2 étendu le reprécipite. SO^4H^2 concentré et bouillant en dissout un peu, mais en étendant d'eau, on le reprécipite de nouveau (plus complètement encore si l'eau est alcoolisée). Il est assez sol. dans l'hypo., surtout à chaud : il se dépose alors un peu de PbS. Les sol. chaudes de KOH ou de NaOH le dissolvent fac[t] ; les carbonates alcalins et les bicarbonates le transforment à froid en CO^3Pb.

SO^4Pb fond au R. V. sans se décomposer si l'atmosphère est oxydante, au feu réducteur il se transforme en PbS. Fondu, il attaque facilement la porcelaine en formant un enduit vitrifié de silicate de Pb, avec perte de SO^3 : d'où la nécessité de ne chauffer SO^4Pb qu'au R. S. pour les dosages sous forme de SO^4Pb.

Le *chromate* CrO^3, PbO est un pr. jaune, insol. dans l'eau et l'a. acétique, à peine sol. dans l'a. azotique étendu, fac[t] sol. dans KOH ; inaltérable à l'air, il peut être desséché complètement à 100°, et fondu au rouge sans décomposition.

Caractères distinctifs des sels de plomb. — Le plomb forme une seule série de sels, correspondant au protoxyde PbO ; ils sont incolores, généralement peu sol. dans l'eau sauf l'azotate et l'acétate. L'azotate est très peu sol. dans l'a. azotique, et l'on a quelquefois un pr. de $(NO^3)^2Pb$ dans les liq. rendues très azotiques.

H^2S, Am^2S. — Pr. noir insol. dans les acides forts étendus et froids, insol. dans les alcalis, les sulfures alcalins et KCy. En liq. chaude, NO^3H et HCl, même étendus, empêchent le pr. ou le redissolvent à mesure. En liq. très HCl on a souvent formation de chlorosulfure rougeâtre assez peu stable en général mais durant quelquefois assez longtemps pour faire croire à la formation de Sb^2S^3. Am^2S très polysulfuré donne fac[t] ce pr. rouge avec une sol. de $PbCl^2$ dans HCl.

NaOH, KOH. — Pr. blanc d'hydrate, sol. dans un excès de R., transformé par Cl ou Br en PbO^2 brun.

Ammoniaque. — Même pr. insol. dans un excès de R. ; avec l'acétate de Pb, le pr. n'est pas immédiat et au bout de quelque temps on a un pr. blanc d'acétate basique.

CO^3Na^2, CO^3Am^2, oxalate d'Am., molybdate d'Am. — Pr. blancs, insol. dans un excès de R. ; insol. dans KCy.

HCl. — En sol. concentrée, pr. blanc de $PbCl^2$, insol. dans l'amm., sol. dans l'eau bouillante et cristallisant par refroidissement.

SO^4H^2, sulfates solubles. — Pr. blanc, à peine sol. à froid dans l'eau et les acides HCl et azotique étendus, encore moins dans SO^4H^2 étendu. Assez sol. dans HCl et NO^3H concentrés et chauds, et la potasse chaude ; assez fac[t] sol. dans l'acétate et le tartrate d'Am ammoniacal, ainsi que dans l'hypo.

KI. — Pr. jaune, presque insol. dans un excès de R., très sol. dans l'hypo.

CrO^4K^2. — Pr. jaune, sol. dans KOH, insol. dans l'a. acétique, presque insol. dans NO^3H étendu.

Zn, Fe. — Dépôt de Pb métallique, gris noirâtre.

Chalumeau. — Mêlés avec NaOH et chauffés au F. R. sur du charbon, les composés de plomb donnent fac[t] des globules métalliques mous et malléables, avec un enduit jaune de PbO.

DOSAGE DU PLOMB

Le plomb se dose pondéralement, volumétriquement ou électrolytiquement ; les méthodes pondérales sont les plus exactes.

278. Dosage pondéral du plomb.

Le plomb se dose pondéralement sous forme d'oxyde PbO, de sulfure PbS, de sulfate SO^4Pb ou de chromate CrO^4Pb.

100 p. de	PbO	correspondent à	92,83	p. de Pb.
—	PbS	—	86,59	—
—	SO^4Pb	—	68,31	—
—	CrO^4Pb	—	64,10	—

Quel que soit le mode de séparation du Pb, c'est presque toujours après transformation en SO^4Pb qu'on le pèse dans les analyses par V. H., le SO^4Pb inaltérable et fixe au rouge se prêtant mieux que les autres composés du Pb à la production d'un composé défini. On n'emploie les autres méthodes de dosage que dans des cas spéciaux : l'oxyde, si l'on a affaire à un sel qu'il suffise de griller à un feu oxydant pour avoir PbO pur ; PbS, si l'on a trop peu de Pb pour que la transformation en sulfate ait de l'intérêt ; CrO^4Pb, lorsqu'on a le Pb en liq. seulement azotique avec des métaux non précipitables par les chromates alcalins ; $PbCl^2$, lorsqu'on doit précipiter le Pb sous forme de chlorure en présence de l'alcool, pour certaines séparations, ou

lorsque le poids en est trop faible pour justifier sa transformation en sulfate.

Quelle que soit la forme sous laquelle on pèse le plomb, du moment qu'on doit calciner le composé pour l'amener à un état défini, il est nécessaire de tarer la capsule ou le creuset de porcelaine dans lesquels la calcination doit être opérée, parce que, PbO formant des silicates très fusibles, les composés risquent d'adhérer à la porcelaine après calcination au rouge. Il ne faut jamais opérer en capsule de platine, à cause de l'attaque possible si l'atmosphère est réductrice.

a) **Dosage à l'état d'oxyde.** — Si l'on a affaire à un oxysel à acide volatil (azotate, carbonate, acétate, etc...) on n'a qu'à le calciner en creuset de porcelaine taré jusqu'à poids constant, en atmosphère oxydante.

Il faut se méfier des décrépitations avec l'azotate, et bien dessécher d'abord. Si l'on a un acide organique, il y a réduction de PbO ; le mieux est alors de commencer par calciner légèrement en creuset couvert jusqu'à carbonisation complète de la matière organique, on enlève le couvercle, remue avec un fil de fer et recalcine, puis dans le creuset encore chaud on place quelques fragments d'NO^3Am récemment fondu et l'on recouvre aussitôt : le sel fond, oxyde le Pb ou le transforme en azotate, après quoi on calcine au rouge en ouvrant le creuset et l'on a finalement PbO pur (recommencer au besoin le traitement). Il est souvent plus simple d'ailleurs de le transformer en SO^4Pb, car PbO est très hygrométrique et sa pesée exacte est difficile.

On peut aussi opérer par V. H. : à la sol. excl[t] azotique et modérément étendue on ajoute CO^3Am^2 et NH^3 en excès, chauffe légèrement, laisse refroidir et reposer, filtre, lave avec aussi peu d'eau bouillie que possible, sèche, sépare du filtre, calcine le filtre dans une capsule de porcelaine tarée, humecte les cendres avec NO^3H et recalcine, puis on ajoute le pr. et chauffe légèrement au rouge pour décomposer le carbonate en oxyde. Les résultats sont un peu faibles à cause de la petite qté de CO^3Pb emportée par le filtrat : CO^3Pb est en effet soluble dans 50.000 p. d'eau. On ne peut pas opérer de cette façon en liqueur HCl parce qu'il y aurait $PbCl^2$ précipité.

b) **Précipitation du plomb à l'état de sulfure.** — Il y a à distinguer plusieurs cas :

1° Solution azotique. — On neutralise presque par NH^3, puis on ajoute un léger excès d'Am^2S ; on a un pr. noir qu'on laisse rassembler, décante sur filtre, rajoute de l'eau sulfhydratée et reçoit le PbS sur filtre : Am^2S vaut mieux qu'un courant d'H^2S parce que avec celui-ci, NO^3H mis en liberté redissoudrait partiellement PbS pendant le lavage.

2° Solution HCl ou dans l'E. R. — Si l'on employait Am^2S, on risquerait d'avoir $PbCl^2$ avec PbS ; il vaut mieux alors employer H^2S. Il faut partir d'une liq. peu acide et bouillante pour maintenir $PbCl^2$ en sol., faire passer un courant rapide d'H^2S et quand celui-ci est en grand excès, on ajoute peu à peu de l'eau froide, de façon à terminer avec une liq. très peu acide (5 p. 100 d'HCl au maximum) et froide, le courant d'H^2S passant toujours. On obtient ainsi un sulfure bien noir sans chlorosulfure ; il ne faut pas négliger de vérifier s'il reste encore du plomb dans la liq. claire : pour cela on en prélève quelques cmc. qu'on étend de beaucoup d'eau

saturée d'H^2S, et l'on voit s'il se produit encore un pr. noir (si oui, étendre d'eau et recommencer le courant d'H^2S). On laisse déposer PbS, décante, reçoit sur filtre et lave à l'eau froide.

3° *Traitement du précipité de sulfure.* — S'il y a peu de PbS, on ne peut pas le détacher du filtre. Dans ce cas le mieux est de le recevoir sur filtre taré, de dessécher rapidement à 100° et de peser (remettre quelques instants à l'étuve et voir si la deuxième pesée concorde avec la première, mais ne pas chauffer trop longtemps car PbS s'oxyde assez vite et augmente de poids) ; on a ainsi PbS à peu près exact. Une dessiccation prolongée donne une surcharge de 10 p. 100 environ. On peut avoir des résultats très précis en recueillant PbS sur filtre équilibré, le lavant à l'eau contenant H^2S puis avec de l'alcool, ensuite avec un mélange à volumes égaux d'alcool, d'éther et de CS^2, enfin avec de l'éther absolu, puis desséchant dans le vide sur l'acide sulfurique.

S'il y a assez de pr. pour le détacher du filtre, on sépare et brûle celui-ci à part, traite les cendres dans une petite capsule en porcelaine tarée par NO^3H avec un peu de SO^4H^2, rajoute le pr., évapore doucement, puis calcine au R. S. seulement (éviter soigneusement de chauffer au rouge car SO^4Pb fond alors, attaque la porcelaine et perd une partie de son SO^3), enfin repèse la capsule et obtient ainsi SO^4Pb.

c) **Précipitation à l'état de sulfate.** — La sol. acide (HCl, E.R. ou NO^3H) doit être assez concentrée.

On l'additionne de SO^4H^2 en léger excès, dans une capsule de porcelaine, concentre, évapore à fumées blanches, étend d'eau alcoolisée, laisse reposer quelques heures, jette sur filtre, lave à l'eau alcoolisée, puis à l'alcool ; on sèche, sépare du filtre, calcine celui-ci dans une capsule de porcelaine tarée, ajoute quelques gouttes de NO^3H et de SO^4H^2 aux cendres, évapore et recalcine (à cause de PbS et Pb formé par la matière du filtre), rajoute le pr. de SO^4Pb et calcine au R.S. comme ci-dessus.

Pour employer l'eau alcoolisée, il faut, bien entendu, qu'il n'y ait pas d'autres corps précipitables par l'alcool plus ou moins concentré. Si l'on ne peut pas ajouter d'alcool, on doit traiter par de l'eau fortement acidulée d'SO^4H^2 le résidu évaporé presque à sec, laisse digérer longtemps, jette sur filtre, lave à l'eau un peu sulfurique, puis enlève SO^4H^2 par lavage à l'alcool (reçu dans un autre ballon).

d) **Précipitation à l'état de chromate.** — La sol. ne doit pas renfermer d'autre acide que NO^3H.

On la rend purement acétique en neutralisant presque par la soude, puis par un excès d'acétate de Na et on ajoute $Cr^2O^7K^2$. On laisse déposer assez longtemps à une douce chaleur ; le liq. surnageant doit rester coloré en jaune. On lave par décantation, reçoit sur filtre taré, lave à l'eau, sèche à 100° et pèse le CrO^4Pb formé : c'est un mode de dosage très exact, mais d'un emploi assez rare à cause de la présence fréquente d'a. sulfurique dans les liq. provenant de l'attaque de minerais de plomb.

e) **Précipitation à l'état de chlorure de plomb.** — Dans quelques cas spéciaux, on précipite le plomb en ajoutant un excès d'HCl à la sol. qui ne doit pas contenir d'a. sulfurique, concentre fortement au B. M., traite le résidu par l'alcool absolu additionné d'un peu d'éther, laisse déposer, reçoit sur filtre et lave à l'alcool.

S'il y a peu de pr., le mieux est de recevoir sur filtre taré, sécher à 100°, et peser le $PbCl^2$ obtenu. S'il y en a beaucoup, on détache tout ce que l'on peut, brûle le

filtre à part à temp. aussi basse que possible, met les cendres et le pr. dans un creuset taré que l'on chauffe à 200° environ, et l'on pèse.

279. Dosage volumétrique du plomb.

Il n'y aucune méthode très précise ; la plus employée est celle au molybdate d'Am (*méthode d'Alexander*).

On part généralement de sulfate de plomb mélangé de gangue quartzeuse, obtenu dans l'attaque de la galène comme on le verra ci-après (283 *a*). On fait bouillir la matière pendant 10 min. avec une sol. d'acétate d'Am qui dissout SO^4Pb ; on acidifie par l'a. acétique, étend à 200 cmc., porte à l'ébullition et verse la liq. titrée de molybdate d'Am qui précipite le plomb ; vers la fin, on réchauffe à 100°, agite vigoureusement, attend quelques min. pour laisser bien déposer le pr., et l'on essaie une goutte du liq. clair en la plaçant sur une soucoupe de porcelaine à côté d'une goutte d'une sol. de 1 p. de tannin dans 300 p. d'eau : une couleur jaune brun indique l'excès de molybdate d'Am.

La sol. de molybdate se fait à raison de 9 gr. de sel par litre. Son titrage se fait avec un poids connu de SO^4Pb pur mis en solution d'acétate d'Am acidulée par l'a. acétique et en opérant comme précédemment.

L'indicateur est peu sensible et il faut déterminer par un essai à blanc le vol. v de molybdate nécessaire pour arriver à la même coloration que dans l'essai et le titre, et on déduit v des volumes V et V' de molybdate nécessaire dans ceux-ci : le mieux est de mener simultanément les trois opérations pour les terminer toutes exactement sur la même coloration jaune brun du tannin ; et la teneur est $p \times \frac{V - v}{V' - v}$ en appelant p la teneur en plomb du titrage. On a alors des résultats exacts.

280. Dosage électrolytique du plomb.

Dissous dans les acides non oxydants comme l'a. acétique, on peut déposer le Pb par électrolyse sur la cathode ; dissous dans NO^3H, le Pb sous l'influence du courant se dépose sur l'anode à l'état de PbO^2. Comme le Pb métallique déposé par électrolyse s'oxyde très rapidement, c'est le dosage en liq. nitrique à l'état de PbO^2 qui est préférable. Ce procédé permet en outre comme nous l'avons déjà vu (276 *e*) de séparer le Pb d'un grand nombre de métaux.

Les dépôts de PbO^2 obtenus dans l'électrolyse se présentent avec la couleur brune ordinaire ; ils ne sont adhérents et faciles à laver sans perte qu'à la condition de ne former à la surface de l'électrode qu'une couche très mince.

On doit opérer en liq. purement azotique (10 p. 100 d'acide libre) à une temp. de 60°, avec un seul élément Bunsen, ou même une seule pile Leclanché, s'il n'y a que de petites qtés de Pb. On doit prendre comme pôle + la plus grande électrode à moins que le poids de Pb ne soit très faible. On emploie un courant de 0,1 ampère par décimètre carré à froid, pouvant aller à 0,5 à chaud ; suivant les qtés et la temp., la durée est de 1 h. à 12 h. Le terme de l'opération peut se vérifier avec du chromate (H^2S ne va pas, la liq. étant trop azotique).

On lave, sans interrompre le courant, avec de l'eau pure, puis on enlève l'électrode, lave à l'alcool, sèche le dépôt à 200° pour avoir PbO^2 anhydre (à 100° PbO^2 retient encore énergiquement de l'eau). Le dépôt ainsi desséché à 200° retient encore un peu d'eau et ne contient que 85,3 p. 100 de Pb au lieu du chiffre théorique 86,6 (Hollard, 105).

On débarrasse fac[t] les électrodes de PbO^2, par NO^3H étendu. en les touchant avec une lame de Cu ou de Zn, ou en ajoutant de l'a. oxalique à l'a. azotique dilué et chaud.

281. Séparations du plomb.

a) **Métaux alcalins, alcalino-terreux, Mn, Fe, Co, Ni.** — On fait passer en liq. HCl un courant d'H^2S qui précipite Pb seul.

b) **Pb et Zn : méthode du sulfate de Pb insoluble dans l'alcool.** — Par H^2S en liq. HCl, la séparation n'est pas exacte, puisqu'il faut étendre beaucoup la liqueur pour précipiter tout le Pb, et qu'alors un peu de Zn est forcément entraîné avec PbS. On est cependant forcé fréquemment d'opérer ainsi pour séparer en même temps Pb d'autres métaux que le Zn. Dans ce cas le pr. de PbS qui contient un peu de ZnS est recueilli sur filtre, séché, transformé par NO^3H et un peu d'a. sulfurique en sulfate de Pb et de Zn, on évapore à sec, reprend par l'eau un peu sulfurique et alcoolisée : on dissout ainsi tout Zn et laisse SO^4Pb insol.; la sol. de Zn débarrassée d'alcool par ébullition est ajoutée à la première, et on y précipite le zinc par H^2S en liq. acétique.

c) **Pb et Cu ou Cd.** — On opère comme pour la séparation du zinc par SO^4H^2 et l'eau alcoolisée où SO^4Cu et SO^4Cd sont solubles; ou bien on verse KCy en excès jusqu'à redissolution des précipités, puis CO^3Am^2 qui précipite CO^3Pb seul.

d) **Pb, As, Sb.** — On précipite tout par H^2S en liq. HCl et fait digérer les sulfures avec Am^2S qui laisse PbS seul insol.

e) **SO^4Pb et SO^4Ba.** — C'est une séparation que l'on a fréquemment à faire dans l'analyse des galènes dont la gangue contient SO^4Ba, et qui donnent dans l'attaque SO^4Pb restant dans la gangue insol.; HCl concentré et bouillant suffit généralement à dissoudre SO^4Pb et à laisser inattaqué le SO^4Ba naturel. On peut d'ailleurs en faire la séparation exacte en laissant digérer à froid le mélange avec CO^3Am^2 qui transforme SO^4Pb en carbonate et pas SO^4Ba : on reprend ensuite par NO^3H dilué pour dissoudre le CO^3Pb formé.

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DU PLOMB

282. Essais industriels par voie sèche des minerais de plomb.

Les essais industriels par voie sèche sont très usités dans les usines métalliques ; ils donnent un rendement en Pb inférieur à la teneur réelle, mais se rapprochant des rendements métallurgiques, et ont l'avantage de se prêter au dosage facile d'Ag et d'Au, par coupellation du Pb métallique obtenu.

Le principe consiste à fondre au rouge vif le minerai avec des fondants convenables, de façon à obtenir un culot de Pb métallique surmonté d'une scorie où passent les gangues et les métaux de la famille du fer, sous forme de silicates métalliques très fusibles ; les métaux précieux se concentrent dans le Pb d'où on peut les retirer par une opération ultérieure. Il y a deux cas à considérer : les *minerais oxydés* (carbonates ou silicates de Pb, sans sulfures) et les *minerais sulfurés* (galènes plus ou moins pures).

a) **Essai des minerais oxydés.** — L'opération est très simple : il suffit de fondre le minerai avec un réducteur tel que le charbon ou mieux du tartrate de K impur (tartre) qui par décomposition pyrogénée donne du charbon très divisé ne flottant pas sur la matière fondue ; on ajoute du CO^3Na qui, avec la silice et les oxydes du minerai, donne une scorie très fusible.

On prend comme lit de fusion :

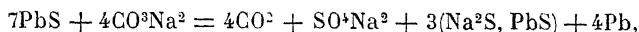
Minerai	20	grammes.
CO^3Na^2 sec	30	—
Tartre.	10	—

On peut remplacer le tartre par 1 gramme de charbon de bois.

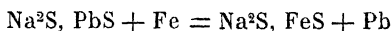
Le mélange bien trituré est placé dans un grand creuset de terre qui ne doit être rempli qu'à moitié, et on recouvre de 5 à 6 mm. d'épaisseur de CO^3Na^2 ou de NaCl et d'un couvercle. On chauffe au four de calcination progressivement jusqu'à ce que la masse soit bien fondue : quand la fusion est tranquille, on donne un coup de feu (rouge vif), retire le creuset, donne une secousse pour bien rassembler les grains de Pb en un seul culot et on laisse refroidir. Quand la masse est froide, on casse le creuset et détache le culot qu'on martèle, brosse et pèse. On doit toujours faire deux essais sur la même matière et les deux teneurs trouvées ne doivent pas différer de plus de 1 à 2 p. 100 ; on prend la plus élevée.

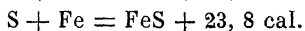
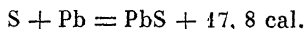
Pour les minerais riches, l'erreur en moins atteint 3 à 4 unités pour 100 par rapport à l'analyse chimique ; s'ils sont pauvres et très zincifères, l'erreur va jusqu'à moitié de la teneur vraie.

b) **Essai des minerais sulfurés.** — Comme fondant on emploie toujours CO^3Na^2, mais il faut un réactif spécial pour faire passer le soufre dans la scorie, car le CO^3Na^2 ne suffirait pas ; il se produit en effet :

$$7PbS + 4CO^3Na^2 = 4CO^2 + SO^4Na^2 + 3(Na^2S, PbS) + 4Pb,$$

c'est-à-dire qu'environ la moitié seulement du Pb est mise en liberté, et l'autre moitié reste dans la matte surmontant le plomb métallique formé.

L'addition de charbon ne modifie pas le système. Il faut donc ajouter un élément qui déplace le plomb de la matte, comme le fer métallique, ou qui élimine le soufre sous forme de gaz SO^2, comme le nitre, ajouté en quantité exactement suffisante pour oxyder S et non Pb. Comme il est très difficile de ne pas former de PbO avec le nitre, c'est la première solution qu'on adopte en général dans les laboratoires industriels ; on a dans ce cas la réaction :

$$Na^2S, PbS + Fe = Na^2S, FeS + Pb$$

réaction qui s'explique par les quantités de chaleur dégagées :

$$S + Pb = PbS + 17,8 \text{ cal.}$$
$$S + Fe = FeS + 23,8 \text{ cal.}$$

L'argent suit le plomb, toutefois il en reste un peu dans la matte ferreuse.

L'essai des galènes avec le fer, comme précipitant du Pb, peut se faire soit dans des creusets en fer dont les parois servent de réactif, soit dans des creusets de terre avec addition de fer.

1° Essais au creuset de fer. — C'est le procédé suivi dans les usines ; il dispense d'ajouter le réactif, mais les creusets s'usent vite et il se forme sur leurs parois des cavités où le plomb peut se loger.

On emploie des creusets en fonte ou mieux en fer ; ceux-ci durent plus longtemps et on n'a pas à craindre de fusion par des coups de feu intempestifs.

Dans le creuset chauffé au rouge au préalable, on projette d'un coup le mélange ainsi constitué (beaucoup d'autres ont été indiqués, le suivant est employé couramment au B. E.) :

Minerai	25	grammes.
CO^3Na^2	30	—
Borax	10	—
Tartre	5	—

et on recouvre avec le mélange :

CO^3Na^2	50	grammes.
Borax	10	—

Pendant le chauffage préalable du creuset, on met quelques charbons dans

celui-ci pour empêcher son oxydation, et on les retire quand on verse le mélange qui ne doit remplir le creuset qu'à moitié.

On laisse 15 à 20 min. en pleine fusion à temp. modérée, en entourant le creuset de coke pour éviter de le brûler ; on racle les parois avec une tige en fer pour bien rassembler le plomb au fond, donne un petit coup de feu et coule dans une lingotière avec vide conique ou hémisphérique.

Tant que les parois des creusets sont en bon état, les résultats sont assez satisfaisants (45 p. 100 de Pb environ pour un minerai qui contient 50 p. 100). Dès qu'il s'y fait des cavités, on a des pertes par le métal qui y reste logé.

2° ***Essais en creuset de terre.*** — C'est la méthode employée dans les laboratoires non spécialisés dans ces essais.

On emploie le même mélange que ci-dessus qu'on place dans un grand creuset de terre froid, et l'on plonge dans la matière tassée une lame de fer ployée en U renversé, bien décapée au papier de verre et brillante (condition nécessaire pour que le fer réagisse bien sur le PbS).

Le creuset mis au four et couvert, est chauffé progressivement jusqu'au rouge. Quand tout est bien fondu, on découvre, agite la lame de fer avec une pince, et racle les parois pour réunir le plomb. Au bout de quelques min., on constate que la lame de fer retirée du bain n'entraîne plus à sa surface de gouttes de plomb ; la réaction est alors terminée : on retire le creuset du feu et on verse dans le moule. En opérant d'après les règles précédentes, la perte n'est pas plus forte qu'avec le creuset de fer ; elle atteint p. e. seulement 3,4 p. 100 pour un minerai à 36 p. 100 de Pb, constitué par de la galène pure avec gangue de quartz (B. E.).

Dans l'essai par V. S. des galènes, si l'essai a été bien conduit, le culot de métal doit être malléable et la cassure du métal brillante. Si la réduction n'a pas été complète, le culot est recouvert d'un enduit brillant de PbS. Si le culot est dur et brillant, on peut en conclure qu'il contient Sb ou As.

Si le minerai est très blendeux, il y a perte par volatilisation du zinc qui entraîne de l'Ag ; il est donc nécessaire de faire passer Zn dans la scorie, et pour cela on doit ajouter au mélange une qté de nitre proportionnelle à la qté de ZnS pour oxyder Zn.

Les galènes contenant beaucoup de Cu ne peuvent être essayées par V. S. parce que le Pb et le Cu forment un alliage adhérent au fond du creuset.

Les minerais oxydés qui contiennent une proportion importante de P, d'As ou de Sb sont essayés au creuset de fer comme les minerais sulfurés et avec les mêmes flux : P, As et Sb resteraient en effet dans le métal s'il y avait seulement CO^3Na^2 et C ; il faut Fe pour les déplacer.

Nota. — On a proposé pour les essais industriels des minerais de plomb en vue du plomb seul, un grand nombre de procédés par V. H. : p. e. dissol. de la galène par HCl bouillant, addition à la fin de Zn et pesée de l'éponge de Pb obtenue. Ces méthodes sont peu exactes et le plus souvent on suit la même marche que pour les analyses complètes par V. H., mais en faisant seulement le dosage pondéral ou volumétrique du Pb, avec le sulfure ou le sulfate de plomb obtenus.

283. Analyse complète des minerais de plomb.

Les minerais de plomb se ramènent au point de vue analytique à quatre types : sulfures simples, sulfures complexes, minerais oxydés simples (carbonates), oxydés complexes (pyromorphite, etc.). A moins de teneur exceptionnelle en argent, on n'a pas à s'en inquiéter dans les analyses par V. H., et l'on doit en faire un essai spécial par V. S.

a) **Analyse d'une galène pure.** — On a généralement à y rechercher : Pb, Zn, Fe, S, quartz, quelquefois CO^3Ca.

1° On dissout CO^3Ca par l'a. acétique sur 2 gr. bien pulvérisés, et dose Ca dans la sol. ; CO^2 se calcule d'après CaO ou se dose par $BaCl^2$ amm.

2° Le résidu lavé par décantation est traité en capsule de porcelaine par NO^3H ; on ajoute un peu d'SO^4H^2 à la fin et évapore jusqu'à apparition de fumées blanches, reprend par un peu d'eau et laisse digérer dans la capsule. Le résidu est lavé complètement par décantation avec de l'eau à 1 p. 100 d'a. sulfurique, et l'on reçoit sur filtre les eaux de lavage pouvant entraîner des grains fins d'SO^4Pb. Le filtrat contient tout Fe + Zn. Le résidu de SO^4Pb + quartz et le sulfate passé sur le filtre sont mis en digestion avec du carbonate d'Am : on transforme ainsi SO^4Pb en CO^3Pb. On lave avec CO^3Am^2 pour éliminer l'a. sulfurique, puis dissout CO^3Pb dans la capsule avec de l'a. acétique, jette le liq. et le quartz sur le filtre et lave avec de l'eau acétique : on a le quartz sur le filtre, et tout le plomb dans la liq. où on le précipite par le chromate de potasse (278 *d*).

La sol. contenant Zn + Fe est traitée par les méthodes habituelles (256 *d*).

3° Le soufre se dose sur 1 gr. par la méthode de Rivot (83). On traite le minerai en poudre fine par l'E. R. très azotique, en très faible excès, ajoute un grand excès de KOH de façon à avoir une liq. bien alcaline, sans s'inquiéter du résidu insol., chauffe, puis fait passer un courant de Cl : Fe^2O^3 et PbO^2 restent insol. tandis que S et Zn passent dans la liqueur. On décante, lave le résidu plusieurs fois à l'eau bouillante ; la sol. alcaline filtrée est acidifiée par HCl, portée à l'ébullition jusqu'à plus d'odeur de Cl et précipitée par $BaCl^2$ ajouté goutte à goutte à l'ébullition.

b) **Analyse d'une galène impure**. — On peut avoir à y doser en sus des corps précédents : Cu, As, Sb et SO^4Ba.

1° Le soufre se dose sur 1 gr. comme ci-dessus par la méthode de Rivot.

2° CO^2 se dose en attaquant le minerai par HCl et recevant CO^2 dans $BaCl^2$ amm. ; on opère sur un poids dépendant de la proportion de gangue calcaire.

3° Les métaux se dosent sur 2 gr. bien porphyrisés qu'on attaque par HCl, et on ajoute à la fin un peu d'NO^3H pour compléter l'attaque. On étend d'eau chaude en laissant assez d'HCl libre pour maintenir $PbCl^2$ en sol. : on décante sur filtre, reprend par HCl concentré, fait bouillir, ajoute de l'eau bouillante et jette le tout sur filtre puis lave bien le pr. avec de l'eau bouillante. On arrive ainsi à ne laisser sur filtre que SO^4Ba et le quartz qu'on pèse ensemble après calcination, et sépare ensuite au besoin par les méthodes ordinaires ; le plus souvent cette séparation est sans intérêt.

La solution HCl renfermant : Pb, Zn, Fe, Cu, Sb, As et CaO est traitée exactement comme la sol, correspondante dans l'analyse d'un cuivre gris (275 *c*).

c) **Analyse d'un minerai oxydé de plomb** (sans P^2O^5). — C'est le cas des carbonate et sulfate de plomb plus ou moins complexes, provenant d'altération de gisements de galène et pouvant contenir à l'état de carbonates ou de sulfates : Pb, Zn, et Ca, avec Fe^2O^3, du quartz et de l'argile. On opère comme il suit :

Eau et CO^2. — On calcine longtemps au rouge 2 gr. sans aller jusqu'à fusion pour éviter la décomposition de SO^4Pb par la silice du creuset ; on pèse et obtient la perte au feu qui représente l'eau et CO^2. CO^2 se dose directement par HCl et $BaCl^2$ amm. et l'on a l'eau par différence.

SO^3. — 2 gr. bien porphyrisés sont traités par la méthode de Dulong par voie humide (11 *a*), et l'on dose SO^3 dans la liq.

Métaux. — 2 gr. sont traités par HCl concentré et chaud ; on ajoute de l'eau bouillante et filtre : SO^4Pb est dissous et il reste sur filtre du quartz et de l'argile qui constituent la gangue. On calcine et pèse celle-ci et on vérifie par quelques

gouttes d'Am^2S qu'elle ne contient plus de Pb. Dans la liq. on fait passer un courant d'H^2S (liqueur chaude étendue progressivement d'eau froide) ; on a un pr. contenant PbS avec un peu de ZnS entraîné, et une liq. contenant Zn, Fe et CaO.

Le pr. est traité par la méthode des sulfates insol. (SO^4H^2, alcool, etc.). Dans la liq. on précipite Fe et Zn par Am^2S, dose la CaO dans le filtrat, et fait la séparation habituelle du fer et du zinc dans les sulfures.

d) **Analyse d'une pyromorphite.** — On peut avoir à doser : P^2O^5 (As^2O^5), PbO, Fe^2O^3, Cl.

Chlore. — Se dose en traitant 1 gr. par NO^3H étendu et froid qui dissout bien le minerai ; dans la liq. azotique on précipite Cl par NO^3Ag. Comme il peut y avoir un peu de Pb entraîné avec AgCl, on doit traiter le pr. sur filtre par NH^3 qui laisse $Pb(OH)^2$ insol., et dissout AgCl qu'on reprécipite ensuite par NO^3H dans le filtrat.

Métaux et P^2O^5. — On attaque 2 gr. de minerai par HCl étendu, à 100° ; dans la liqueur d'abord chaude, puis étendue et refroidie, on fait passer un courant d'H^2S, et précipite PbS avec un peu de As^2S^3 qu'on enlève en faisant digérer le pr. avec Am^2S. Dans la liq., il reste P^2O^5, Fe (et As^2O^5 s'il y en a) ; on la traite par Am^2S qui précipite FeS et donne une liq. contenant P^2O^5 et le sulfosel d'As.

On précipite As du sulfosel par HCl, et dans le filtrat qui ne contient plus que P^2O^5 avec des sels amm. on sursature par Am et ajoute de la mixture magnésienne.

284. Analyse des produits d'art du plomb.

a) **Mattes et scories.** — Leur analyse ne présente aucune particularité ; on ne se préoccupe généralement que de la teneur en Ag et Pb que l'on détermine dans les usines par un essai de V. S. Si l'on veut les analyser par V. H., on attaque fac[t] les mattes comme les galènes : quant aux scories, qui sont diff[t] attaquées par HCl, on les traite par fusion avec CO^3Na^2 avec 1/5 de nitre, comme un verre plombeux (voir ci-après, *f*).

b) **Litharges et fonds de coupelle.** — On fait leur essai par V. S. pour Pb et Ag.

c) **Miniums.** — On vérifie s'ils contiennent PbO^2 par calcination prolongée (1 h. au rouge) ; s'il y a perte de poids, il y a du PbO^2. Comme l'on a $PbO^2 = PbO + O$, on peut, d'après la perte de poids, calculer PbO^2 existant. On vérifie si le minium est mélangé de brique pilée, en le dissolvant par HCl bouillant qui laisse celle-ci insol.

d) **Plombs marchands et plombs d'œuvre.** — Ils renferment comme impuretés (en proportion très variable, de 0,2 à 20 p. 100) les éléments suivants : Fe, Cu, Zn, Ag, Sb, et S (Au quelquefois).

Recherche de Sb et de As. — On prend 2 à 20 gr. de Pb (2 gr. de Pb aigre, 20 gr. de Pb doux) qu'on attaque par l'E. R. très HCl à chaud, puis laisse refroidir ;

$PbCl^2$ se dépose en cristaux. On jette sur filtre et lave à l'eau froide un peu HCl. On a ainsi éliminé la majeure partie du Pb dans la solution. On neutralise celle-ci par CO^3Na^2 et ajoute Na^2S en excès : on précipite ainsi (Pb, Fe, Cu, Zn, Ag)S et l'on a en sol. des sulfosels de As et Sb qu'on sépare par les méthodes habituelles.

Soufre. — On attaque le métal par NO^3H à chaud, puis on ajoute de la potasse et fait passer un courant de Cl à chaud ; on a un pr. de PbO^2, et SO^4K^2 en solution, avec des arséniates et antimoniates ; on ajoute HCl, chauffe pour chasser le chlore, puis verse $BaCl^2$ pour précipiter SO^3.

Métaux. — On attaque par HCl 10 à 100 gr. de Pb, ajoute dans la sol. SO^4H^2 qui précipite Pb presque complètement, et l'on a en sol. tous les métaux avec un peu de Pb qu'on sépare par les méthodes générales (H^2S, sulfosels, etc.).

e) **Alliages de plomb.** — Les principaux sont : le *plomb de chasse*, constitué par du plomb avec 1 p. 100 d'arsenic, les *caractères d'imprimerie* formés de Pb et Sb avec plus ou moins de Sn, Fe, Cu, etc., la *soudure des plombiers*, formée de Pb et Sn, et les *métaux antifrictions* contenant Pb, Cu, Zn et Sb. Les alliages contenant de l'étain seront étudiés à ce métal ; quant au plomb de chasse, l'As s'y dose sur 5 gr. p. e. qu'on attaque par NO^3H, on rend ensuite ammoniacal et ajoute Am^2S qui donne PbS insol. et un sulfosel d'As sol.

f) **Verres plombeux (cristal).** — Ils contiennent généralement SiO^2, PbO, K^2O, Na^2O et des traces de CaO et MgO.

Ils sont parfois attaquables par HCl seul, s'ils sont très finement porphyrisés et passés au tamis de soie ; le plus souvent, on doit recourir à une attaque par fusion au moufle en creuset de platine avec 4 p. de CO^3NaK et 1 p. de nitre, pour éviter sûrement qu'il ne se forme du plomb métallique qui percerait le platine. On reprend par l'a. azotique, insolubilise la silice, reprend par HCl et dans le filtrat, on précipite Pb par H^2S, puis achève comme d'habitude le dosage de Ca et Mg dans la liq.
Les alcalis se dosent par la méthode L. Smith ou sur le produit d'une attaque par HF et SO^4H^2, etc. (129 *b*, 3° et 4°).

BISMUTH

Bi = 208,0

Etat naturel. — Le bismuth se rencontre surtout à l'état natif en filons dans les roches anciennes (Saxe, Banat), associé à un grand nombre d'autres minéraux (minerais de cobalt arsénié avec Pb, Ag, etc...) ; il renferme généralement As, Sb, Pb. Le bismuth se rencontre aussi, mais plus rarement, à l'état de sulfures, tellurures, oxydes, carbonates etc. ; le tellurure de Bi est souvent associé à l'or (Etats-Unis).

285. Propriétés analytiques du bismuth et de ses composés.

Le bismuth est un élément trivalent se rapprochant par la forme de ses composés de l'As et Sb ($BiCl^3$, Bi^2S^3) ; mais la fonction acide de ces

derniers disparaît presque totalement dans le bismuth qui, analytiquement, se rattache bien plus au groupe du cuivre qu'à celui de l'étain. On constate d'ailleurs d'une façon générale que, dans un même groupe, la fonction acide des éléments diminue à mesure que le poids atomique augmente : ainsi le bismuth est au phosphore ce qu'est le tellure à l'oxygène, ou, dans le groupe du platine, le palladium au ruthénium, et le platine à l'osmium. Aussi le sulfure de Bi n'est-il plus sol. dans les sulfures alcalins (sauf en solution extrêmement concentrée).

Le bismuth a d'ailleurs une fonction basique assez faible et ses sels sont les plus hydrolysables que l'on connaisse. Dans la décomposition des sels de Bi par l'eau, il se forme des pr. blancs insol. que l'on peut considérer comme des sels d'un radical monovalent BiO (*bismuthyle*) présentant certaines analogies avec l'Ag ou le Hg monovalent, notamment par l'insolubilité de son chlorure BiOCl. De même que le plomb, Bi n'a aucune tendance à former des complexes : ni les cyanures alcalins, ni NH^3 n'agissent comme solvants sur les composés de Bi diff[t] sol. On ne connaît comme complexes où les réactions du Bi sont dissimulées, que ceux qu'il forme avec les composés organiques oxygénés. Il donne aussi un acide complexe avec l'hyposulfite de Na, dont le sel de K est très peu sol.

Comme métal, Bi ressemble au plomb ; ses meilleurs solvants sont l'a. nitrique et l'E. R. Il est très fusible (268°) et ses alliages aussi. Il a la même oxydabilité que Pb ; fondu et chauffé au rouge, il donne Bi^2O^3 absolument comme Pb donne la litharge ; il est volatil au rouge blanc. Il perce le platine comme le plomb.

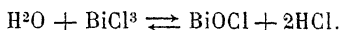
Les seuls composés à envisager en analyse sont : Bi^2O^3, BiOCl, Bi^2S^3 et le chromate.

L'*oxyde* Bi^2O^3 est tout à fait analogue à la litharge ; il se produit par oxydation du métal ou par calcination de l'azotate ou du carbonate. C'est une poudre jaune pâle, très dense, fonçant par la chaleur, fusible au rouge sans perte de poids, attaquant fac[t] les creusets de porcelaine en donnant des silicates fusibles ; fac[t] réductible par le charbon, le CO et par KCy. Bi^2O^3 est insol. dans l'eau et sans action sur le tournesol.

L'*hydrate* se produit par KOH dans une sol. saline ; c'est une poudre blanche qui, bouillie avec une lessive de KOH, donne l'oxyde anhydre cristallisé.

Le *chlorure* $BiCl^3$ est volatil comme $PbCl^2$: les sol. HCl concentrées perdent du Bi par ébullition. Il se dissout dans HCl concentré et dans

l'alcool acidulé par HCl, mais la dilution avec l'eau en précipite BiOCl suivant la réaction d'équilibre :

$$H^2O + BiCl^3 \rightleftarrows BiOCl + 2HCl.$$

Avec une dilution suffisante, la précipitation est pratiquement complète, et il ne reste plus de Bi dans la liq. Le *blanc de perle* ainsi obtenu BiOCl, H^2O (chlorure de bismuthyle) est tout à fait insol. dans l'eau pure, sol. dans HCl ou NO^3H concentré ; fondu avec KCy il donne du Bi métallique. Calciné, il donne des pertes par volatilisation de $BiCl^3$. L'azotate de Bi se décompose comme le chlorure au contact de l'eau en donnant le sous-nitrate $NO^3(BiO)$. Mais ce précipité, à l'inverse de BiOCl, est dédoublé par lavage prolongé à l'eau pure en nitrate plus basique, et acide libre qui redissout une partie du sous-nitrate : aussi le sous-nitrate ne peut-il être utilisé en analyse.

Le *sulfure* Bi^2S^3 obtenu par V. H. est un pr. noir insol. dans les alcalis, les sulfures alcalins, KCy et dans les acides forts étendus. Il a les plus grandes analogies avec PbS, toutefois il est moins sol. dans HCl que PbS et précipite complètement par H^2S dans une liq. bouillante à 5 p. 100 d'HCl. NO^3H le change à chaud en azotate avec séparation de soufre. Il est inaltérable à l'air à la temp. ordinaire, mais à 100°, il s'oxyde un peu et augmente de poids ; en revanche il ne perd toute son eau qu'à 200°. Fondu avec KCy, il donne du bismuth métallique ; il est lentement réduit par un courant d'H.

Le *chromate* neutre Cr^2O^7 (2 BiO) est un pr. jaune orangé, dense, se produisant en liq. très faiblement azotique par le $Cr^2O^7K^2$ en excès dans du nitrate de Bi. Il est insol. dans l'eau, même avec un peu d'a. chromique libre ; il est sol. dans HCl et NO^3H ; il peut être desséché sans altération à 110°. Il existe plusieurs chromates basiques jaunes différents ; pour avoir le chromate neutre, il faut un léger excès de $Cr^2O^7K^2$ et une liq. un peu acide.

Caractères distinctifs des sels de bismuth. — Les sels de Bi sont incolores, à réaction acide, décomposables par l'eau ; l'a. tartrique n'empêche pas la décomposition hydrolytique du chlorure (différence avec Sb). Comme BiOCl est beaucoup plus insol. que $BiONO^3$, il faut ajouter AmCl à l'eau, en cas de sol. très azotiques, pour favoriser la précipitation par l'eau.

H^2S. — Pr. noir brun en liq. modérément acide, insol. dans les acides étendus, les sulfates alcalins et KCy, fac[t] sol. dans NO^3H ou HCl bouillant; le pr. n'a pas lieu en liq. très acide.

K^2S, Am^2S. — Même pr. insol. dans un excès de R. ; avec Na^2S en excès à chaud, légère dissolution du précipité (2 à 3 mgr.).

KOH, NaOH, Ammoniaque. — Pr. blanc, insol. dans un excès de R., jaunissant par ébullition ; l'eau oxygénée avec NH^3 donne un pr. brun de peroxyde.

CO^3K^2, CO^3Am^2. — Pr. blanc, complet, insol. dans un excès de R., insol. dans KCy (différence avec Cu et Cd).

Phosphate et arséniate alcalin. — Pr. blanc insol. dans l'a. azotique dilué.

CO^3Ba. — Pr. complet de carbonate blanc.

KI. — Pr. brun noir, en liq. azotique, sol. dans un excès de R. ; en liq. très étendue, pr. jaune de BiOI.

KCy. — Pr. blanc insol. dans un excès de R.

$Cr^2O^7K^2$. — Pr. jaune insol. dans l'eau et l'a. azotique très dilué, insol. dans KOH (différence avec Pb), sol. dans NO^3H très concentré.

$SnCl^2$. — Un sel de Bi versé dans $SnCl^2$ sursaturé de KOH pour redissoudre l'hydrate stanneux, donne un pr. noir intense : c'est un sous-oxyde (ou peut-être du bismuth métallique colloïdal) qui se forme.

Fer, zinc, cuivre, étain. — Pr. de Bi métallique en poudre noire.

Chalumeau. — Avec CO^3Na^2 au F. R. sur le charbon on a un globule de Bi métallique cristallin, aigre, avec une auréole orangée à chaud, jaune à froid.

Avec le borax au F. O. on obtient une perte incolore à froid, jaune orangé à chaud ; au F. R. une perle grisâtre (Bi métallique).

Au bec Bunsen, on obtient au F. O. un enduit blanc jaunâtre sur capsule froide.

DOSAGE DU BISMUTH

Le dosage du Bi se fait surtout pondéralement ; il n'existe pas de bons procédés de dosage volumétrique et les procédés électrolytiques sont médiocres.

286. Dosage pondéral du bismuth.

Pondéralement, le Bi doit être autant que possible dosé sous forme d'oxyde Bi^2O^3 ; mais dans certains cas spéciaux, on est amené à le

peser sous forme de métal, de chromate $Cr^2O^7(BiO)^2$, d'oxychlorure BiOCl ou de sulfure Bi^2S^3.

100 p. de	Bi^2O^3	renferment	89,66	p. de Bi
—	$Cr^2O^7(BiO)^2$	—	62,63	—
—	BiOCl	—	80,17	—
—	Bi^2S^3	—	81,22	—

a) **Dosage du bismuth à l'état d'oxyde.** — C'est la meilleure méthode s'il n'y a pas d'autres métaux en sol., et si la liqueur est *exclusivement azotique.*

Dans ce cas, on précipite la sol. convenablement étendue par CO^3Am^2 en léger excès, sans s'inquiéter du sous-nitrate précipité par la dilution. On chauffe longtemps presque à l'ébull., ce qui transforme tout le sous-nitrate en carbonate et achève de précipiter le Bi resté en sol. On filtre, lave, sèche et calcine absolument comme pour le carbonate de Pb (278 *a*) en opérant dans une capsule de porcelaine tarée et en évitant la réduction de l'oxyde qui causerait des pertes de Bi (Bi est plus volatil que Pb). On arrive ainsi à Bi^2O^3 pur que l'on pèse.

S'il y avait *même très peu d'HCl* ou de SO^4H^2 dans la liq. on aurait de grosses erreurs à cause du pr. de BiOCl qui donnerait des pertes par volatilisation, ou à cause de la formation de sulfate basique que CO^3Am^2 ne décompose pas.

b) **Dosage du bismuth à l'état de chromate** (Löwe). — A la sol. légèrement azotique, on ajoute un faible excès de $Cr^2O^7K^2$, puis on neutralise jusqu'à léger pr. par NH^3, redissout par quelques gouttes d'a. azotique, et ajoute un excès d'acétate alcalin pour avoir une liq. exclusivement acétique ; on fait bouillir 10 min. en agitant fréquemment, reçoit le pr. sur filtre taré, lave à l'eau bouillante, sèche à 110° et pèse le $Cr^2O^7(BiO)^2$ obtenu.

c) **Précipitation à l'état de sulfure.** — Les deux procédés précédents exigent une liq. excl^t azotique. Quand on a des sol. HCl ou SO^4H^2, même avec Bi seul, on ne peut les employer et il faut recourir à la précipitation sous forme de sulfure ou d'oxychlorure.

La précipitation par H^2S sous forme de sulfure, qu'on est d'ailleurs obligé d'employer dans beaucoup de cas pour les séparations, se fait à froid en liq. acidulée par HCl, d'abord concentrée, puis très étendue progressivement avec de l'eau acétique, pour éviter la précipitation de sel basique ; on doit laisser reposer longtemps le pr.

S'il y a très peu de Bi et qu'on soit obligé de peser sur filtre taré le sulfure obtenu, il est bon de neutraliser au préalable par NH^3, s'il y a NO^3H, pour empêcher le pr. de soufre avec Bi^2S^3. Pour peser sur filtre taré, comme l'eau s'en va diff^t et que Bi^2S^3 s'oxyde déjà un peu à 100°, on doit, dès que le filtre mis à l'étuve à 100° paraît sec, peser, et recommencer à intervalles égaux (de 1/2 h. en 1/2 h. p. e.) et prendre le minimum des poids obtenus.

Autant que possible, il vaut mieux séparer le pr. du filtre et calciner en creuset de Rose dans un courant d'H^2S le pr. et les cendres du filtre ; ou mieux encore, s'il y a beaucoup de Bi^2S^3, le redissoudre par NO^3H étendu et précipiter par CO^3Am^2 (comme en *a*).

d) **Précipitation à l'état d'oxychlorure** (H. Rose). — On doit partir d'une sol. HCl assez concentrée. Si elle est diluée, on commence par la concentrer en chauffant au B. M. doucement pour éviter des pertes de $BiCl^3$.

On neutralise presque par NH^3, ajoute AmCl, s'il n'y avait pas déjà d'HCl libre, puis additionne d'une grande qté d'eau (1/2 litre à 1 litre). On laisse reposer assez longtemps et on essaie si le liq. clair surnageant se trouble par une nouvelle addition d'eau, auquel cas on devrait encore diluer fortement. On recueille sur filtre taré et lave à l'eau froide le BiOCl précipité. S'il y a peu de BiOCl, on sèche à 100° et pèse; le dosage n'est pas alors très précis, surtout si la liq. contient SO^4H^2 qui donnerait du sulfate basique mélangé à BiOCl.

Si l'on peut enlever du filtre la majeure partie du pr., on peut alors doser exactement le bismuth en traitant le BiOCl détaché du filtre et repesé, par 5 p. de KCy dans une capsule de porcelaine chauffée jusqu'à fusion du Bi métallique produit. On lave la masse refroidie à l'eau, puis à l'alcool d'abord dilué, ensuite concentré, et pèse les globules métalliques de Bi dont on rapporte ensuite le poids à la totalité du BiOCl.

287. Dosage électrolytique du bismuth.

Il n'y a aucune méthode très exacte. Le mieux est d'électrolyser une liq. sulfurique acide. On peut même opérer le dépôt du bismuth en présence du plomb, en traitant par l'alcool la sol. sulfurique des deux métaux : SO^4Pb précipite et n'entrave pas le dépôt du bismuth (Hollard, 125).

288. Séparations du bismuth.

a) **Bi, As, Te.** — On précipite par H^2S, puis on fait digérer les sulfures avec Am^2S qui laisse Bi^2S^3 insol.

b) **Bi, Fe, Co, Ni et alcalino-terreux.** — On précipite Bi seul par H^2S en liq. HCl.

c) **Bi, Zn et Cd.** — On précipite en liq. HCl par l'eau en grande qté qui laisse Zn et Cd en sol.

d) **Bi, Cu.** — On opère comme pour la séparation d'avec Zn et Cd, ou par CO^3Am^2 en liq. amm. à l'ébullition : Bi précipite et Cu reste en sol. S'il y a Pb avec Bi et Cu (cuivre gris) on précipite de même par CO^3Am^2 à chaud, mais en partant d'une liq. azotique : Cu reste en sol. et Bi + Pb, précipités à l'état de carbonates, sont séparés comme ci-après. S'il y a Cd avec Cu, il reste également en sol. dans le CO^3Am^2.

e) **Bi et Pb.** — C'est la séparation la plus difficile à cause des grandes analogies des deux métaux et c'est l'une de celles que l'on peut avoir à faire le plus souvent, Bi et Pb s'accompagnant dans les

séparations, généralement précipités ensemble à l'état de sulfures. On doit opérer différemment suivant que Bi domine ou que c'est Pb.

1º Dans le premier cas, le meilleur procédé de séparation est celui de H. Rose, basé sur ce que $BiCl^3$ est soluble dans l'alcool.

Les sulfures (ou composés sol. dans les acides d'où l'on part) sont dissous dans HCl : si l'on part d'une sol. azotique, on doit évaporer et reprendre plusieurs fois par HCl pour éliminer NO^3H, et l'on aboutit finalement (au besoin après filtrage si du soufre s'est séparé) à une sol. claire de chlorures. On la concentre au B. M. (ne pas faire bouillir pour éviter les pertes de $BiCl^3$). La majeure partie du Pb se dépose à l'état de chlorure. On concentre jusqu'à ce qu'une partie du liq. clair surnageant ne se trouble plus par l'addition d'une goutte d'eau (s'il se produit un trouble on le dissipe par HCl et on rajoute au liq. principal).

Lorsque la sol. a la concentration voulue, on laisse refroidir, rajoute de l'a. sulfurique étendu, agite de temps en temps en laissant bien reposer dans chaque intervalle, ajoute de l'alcool concentré, et remue bien ; on laisse déposer, filtre et lave le SO^4Pb, d'abord avec de l'alcool additionné de quelques gouttes d'HCl pour entraîner le Bi, puis avec de l'alcool pur.

Le pr. de Pb contient sulfate et chlorure et il est nécessaire de reprendre le pr., avant de calciner, par quelques gouttes d'a. sulfurique concentré dans la capsule pour avoir SO^4Pb pur.

Le filtrat alcoolique contient Bi ; on neutralise presque par l'amm. (on redissout le trouble s'il s'en produit par quelques gouttes d'HCl) et on jette le liq. dans une grande qté d'eau (1/2 à 1 litre) : tout le Bi précipite.

S'il y avait Cd avec Pb et Bi, il ne gênerait pas et resterait en sol. dans le liq. final.

2º Avec beaucoup de Pb et peu de Bi, il y a du Bi entraîné, et dans ce cas, il vaut mieux se servir de la méthode suivante où c'est le Bi que l'on précipite et le Pb qui reste dissous.

La sol. *exclt azotique*, neutralisée en partie et additionnée de chromate de potasse et d'un excès de KOH, est portée à l'ébullition ; le chromate de Pb étant sol. dans les lessives alcalines (qui le transforment en chromate et plombite alcalin), il ne reste précipité que le chromate de Bi. La liq. surnageante doit rester colorée en jaune pour qu'il y ait un excès de chromate.

Le pr. de chromate de Bi est lavé à l'eau par décantations répétées, et finalement recueilli et lavé sur filtre taré et pesé après dessiccation à 100°. Quant au filtrat alcalin, il est acidifié par l'acide acétique, porté à l'ébullition et on dose le Pb sous forme de chromate.

289. Analyse des minerais et produits d'art du bismuth.

En dehors du bismuth natif (sol. dans NO^3H concentré), on n'a généralement à considérer comme minerais que des sulfures ou des minerais oxydés complexes dont l'analyse se poursuit comme celle des minerais complexes de cuivre ou de plomb ; Bi est généralement précipité à l'état de sulfure en liq. HCl avec Pb et Cu, débarrassé des sulfures d'As et Sb par digestion avec Na^2S (pas trop concentré, car Bi^2S^3 se dissout un peu dans celui-ci), les sulfures sont redissous dans l'a. azotique ou l'E. R. et on est ramené à la séparation de Cu, Pb et Bi ; on peut, si la liq. est azotique, séparer Pb et Bi de Cu par CO^3Am^2, ou

bien après avoir rendu la liq. excl[t] HCl, on commence par séparer le Bi avec un peu de Pb par la méthode à l'oxychlorure, Cu demeure en sol. avec le reste du plomb, et l'on retombe sur des cas déjà examinés.

On a aussi à considérer des alliages fusibles de Bi avec Sn, Pb, Cu, etc... : l'attaque à l'a. azotique permet généralement comme pour les bronzes de laisser SnO^2 insol. et on retombe sur des séparations déjà vues. Si l'on est obligé d'employer l'E. R. pour dissoudre l'alliage, on doit d'abord précipiter par un courant d'H^2S et mettre les sulfures en digestion avec Na^2S s'il y a des métaux du groupe de l'étain, après quoi on retombe sur le cas examiné ci-dessus.

MERCURE

Hg = 200,6

Etat naturel. — Le mercure se rencontre surtout à l'état de sulfure HgS ou *cinabre* qui est le seul minerai assez abondant pour être exploitable ; il existe aussi à l'état natif, disséminé dans les filons de cinabre, sous forme d'amalgame d'or ou d'argent et de chlorure mercureux.

290. Propriétés analytiques du mercure et de ses composés.

Le mercure fonctionne tantôt comme monovalent dans les composés *mercureux* qui ont des analogies avec ceux de l'argent, tantôt comme divalent dans les composés *mercuriques* qui ont des analogies avec les composés cuivriques.

Ce qui fait le caractère particulier du mercure, c'est que, à l'inverse de la plupart des autres métaux, les oxydes et les sels oxygénés de mercure sont beaucoup moins stables que les composés halogénés et que les sulfures : cette particularité tient à ce que les chaleurs de formation de l'oxyde et de neutralisation de l'oxyde par les acides oxygénés sont relativement très faibles, tandis que les chaleurs de neutralisation de l'oxyde par les acides halogénés et par H^2S sont considérables. HgO jaune dégage en effet :

Avec SO^4H^2 . .	+ 2^c,6	Avec 2HI. . . .	+ 46^c,5
— $2NO^3H$. . .	+ 7^c,2	— 2HCy. . .	+ 31^c,0
— 2HCl. . . .	+ 19^c,0	— $2H^2S$. . .	+ 48^c,6

C'est pourquoi HgO décompose la plupart des composés halogénés des autres métaux, et même KI, en rendant la liqueur très alcaline (on peut décomposer 90 p. 100 de KI par HgO) et que les alcalis ne précipitent qu'incomplètement les sels halogénés de mercure. C'est ce qui

explique qu'on ne dose jamais le mercure par précipitation de l'oxyde par les alcalis, malgré l'insolubilité de HgO dans l'eau, et qu'on puisse en revanche se servir de HgO pour précipiter de dissolutions de cyanures, sous forme d'oxydes, des métaux dont l'oxyde est plus stable que HgO (72).

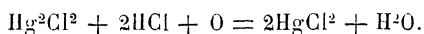
Cette différence de stabilité explique également que les sol. des sels oxygénés du mercure sont fortement hydrolysées et se décomposent à la longue à moins d'être très acides, tandis que les sol. des sels haloïdes sont remarquablement stables. Ces dernières sont presque dénuées de conductibilité électrique (surtout le cyanure dont la conductibilité est nulle), en sorte que le chlorure et le cyanure en solution neutre ne peuvent pas être considérés comme des sels et se rapprochent des éthers.

Le mercure forme fac[t] des complexes avec NH^3, Cy et les composés organiques oxygénés : les réactions caractéristiques des sels de mercure y sont pour la plupart masquées ; mais grâce à la grande stabilité du sulfure de mercure, tous ces complexes sont détruits par H^2S ou Am^2S avec précipitation d'HgS.

Le *mercure métallique*, liquide à la température ordinaire, a déjà une tension de vapeur appréciable à 100° et bout à 357°,25. Cette facile volatilité permet de le doser par volatilisation au moyen de réactifs appropriés dans tous ses composés naturels ou artificiels, et de le séparer aisément de tous les autres métaux. Il est oxydable au voisinage de sa temp. d'ébullition, mais cette action est assez lente pour que, pendant la condensation des vapeurs, on n'ait pas à s'en inquiéter. Le mercure est insol. à froid et à chaud dans HCl, à peine dans SO^4H^2 concentré et froid, et est fac[t] attaqué par NO^3H concentré même à froid. Il forme avec une extrême rapidité des alliages avec la plupart des métaux, même à froid, et avec une telle vitesse pour l'or qu'on peut arrêter les vapeurs de mercure par une feuille d'or qui les absorbe, comme la potasse absorbe CO^2.

Les *composés mercureux* ont une tendance marquée à se dédoubler en Hg métallique et composés mercuriques ; c'est ainsi que les sels mercureux traités par KOH donnent Hg + HgO et par H^2S, HgS + Hg. Ils diffèrent ainsi complètement des sels d'argent, mais s'en rapprochent par l'insolubilité totale dans l'eau et l'aspect du chlorure mercureux Hg^2Cl^2, qui est d'ailleurs très stable et peut être employé au dosage du mercure. On peut le dessécher à 100° sans décomposition, mais l'ébullition prolongée avec l'eau tend à le transformer peu à peu en Hg + $HgCl^2$.

HCl étendu ne le dissout pas à froid, mais à chaud en présence de l'oxygène de l'air, il y a dissolution lente suivant la réaction :

$$Hg^2Cl^2 + 2HCl + O = 2HgCl^2 + H^2O.$$

NO^3H bouillant et l'E. R. le dissolvent fac[t]. Les corps réducteurs le transforment en Hg métallique. L'ammoniaque le noircit, réaction qui le différencie aisément d'avec AgCl : il y a formation d'un complexe ammoniacal.

Parmi les composés mercuriques, les seuls à considérer en analyse sont l'oxyde et le sulfure.

L'*oxyde mercurique* HgO, préparé par V. H., est une poudre anhydre jaune se dédoublant au R. S. en Hg + O. L'eau en dissout des traces et a alors une réaction faiblement alcaline. Il se dissout fac[t] dans HCl ou NO^3H.

Le *sulfure mercurique* HgS obtenu par V. H. est une poudre noire insol. dans l'eau et dans HCl ou NO^3H étendu, et insol. même dans NO^3H concentré et bouillant. Chauffé longtemps avec NO^3H monohydraté, il se transforme en un composé blanc $2HgS(NO^3)^2Hg$, à peine sol. dans NO^3H : HgS est le seul sulfure métallique qui soit inattaquable par NO^3H et l'on peut utiliser cette propriété pour les recherches qualitatives et quantitatives. Il est fac[t] dissous par l'E. R. Il est insol. dans les lessives de potasse même bouillantes et dans le sulfure d'ammonium. Il est assez sol. dans K^2S ou Na^2S et l'on ne peut pas le précipiter complètement par Am^2S dans une liq. contenant de la potasse. Il est insol. dans les sulfites alcalins et dans KCy. Il est inaltérable à l'air, même humide, et peut être desséché à 100° sans décomposition. Il se volatilise au rouge sans fondre et sans laisser de résidu.

a) **Caractères distinctifs des sels mercureux**. — Les sels mercureux neutres ou acides sont incolores ; les sels basiques sont jaunes. L'eau décompose fac[t] les sels neutres oxygénés en sels basiques jaunes. Tous sont volatils à une temp. plus ou moins élevée, et presque tous sont décomposables par la chaleur.

H^2S, Am^2S. — Pr. noir de Hg + HgS insol. dans Am^2S, les acides et KCy ; un peu sol. dans Na^2S sodé et le bisulfure de sodium, d'où Am^2S le reprécipite.

KOH, NaOH. — Pr. noir d'Hg^2O insol. dans un excès de R.

CO^3Na^2. — Pr. jaune sale, noircissant par l'ébullition.

CO^3Am^2, Ammoniaque. — Pr. gris noirâtre de complexes ammoniacaux mercureux.

HCl et chlorures. — Pr. blanc de protochlorure insol. à froid dans HCl et NO^3H, sol. à chaud dans HCl concentré, fac[t] sol. dans l'E. R; insol. dans NH^3 qui le colore en noir en donnant un mélange d'Hg + NH^2HgCl (différence avec AgCl que l'amm. dissout, et $PbCl^2$ qui reste blanc et ne se redissout pas dans l'amm).

KI. — Pr. vert d'Hg^2I^2 qu'un grand excès de R. noircit et dissout en partie, avec résidu de Hg métallique.

$SnCl^2$. — Pr. blanc devenant peu à peu gris par formation de Hg métallique, rapidement à chaud.

SO^4H^2. — Pr. blanc de sulfate en sol. concentrée, sol. dans 500 p. d'eau.

b) **Caractères distinctifs des sels mercuriques.** — Neutres ou acides, ils sont généralement incolores ; basiques, ils sont blancs, jaunes ou bruns. Les oxysels sont décomposés par l'eau en sels basiques et acide libre ; les haloïdes sont stables en solution.

H^2S, Am^2S. — En petite qté, pr. blanc devenant successivement jaune, puis rouge (chlorosulfure 2HgS, $HgCl^2$) et enfin noir (sulfure HgS), insol. dans les acides étendus et dans NO^3H même concentré et bouillant, sol. dans HCl concentré et bouillant, très sol. dans l'E. R. ; insol. dans Am^2S à froid, un peu sol. à chaud.

K^2S, Na^2S. — Pr. noir d'HgS, sol. dans un excès de R. ; reprécipité par AmCl, ainsi que par un courant prolongé d'H^2S en liq. très étendue.

KOH, NaOH. — Pr. rouge (sel basique) si l'on emploie peu de réactif, pr. jaune d'HgO avec un excès de R., insol. dans un excès de R. ; pr. blanc en présence de sels amm. (sels amidés).

Ammoniaque, CO^3Am^2. — Pr. blanc (sel amidé) insol. dans NH^3, sol. dans HCl.

CO^3K^2. — Pr. rouge brun, insol. dans un excès de R., sol. dans KCy (différence avec Bi et Pb).

KI. — Pr. rouge vif très sol. dans un excès de R. et dans $HgCl^2$.

$SnCl^2$ et autres réducteurs : SO^2, PO^3H^3 etc... : pr. blanc de Hg^2Cl^2 en présence d'HCl, se transformant à la longue en Hg métallique en présence d'un excès de réducteur.

Métaux. — Zn, Fe, Cu donnent un pr. de Hg métallique, formant avec Cu un amalgame devenant brillant par frottement (caractère très net permettant de reconnaître des traces de mercure). S'il y a des

matières organiques, il faut les détruire au préalable par SO^4H^2 à chaud pour obtenir le pr. de Hg.

Chalumeau. — Chauffées en tube fermé au R. S. avec du nitre et CO^3Na^2, les combinaisons du mercure sont détruites et le métal se condense en rosée métallique grise dans les parties froides. Il est essentiel que la matière soit bien desséchée pour que la buée d'eau ne masque pas la rosée de mercure. On peut aussi plonger dans les vapeurs de mercure des papiers imprégnés de $PtCl^4$ ou de NO^3Ag ammoniacal, qui noircissent par le mercure.

DOSAGE DU MERCURE

Le mercure est dosé soit pondéralement, soit électrolytiquement ; on a proposé aussi beaucoup de méthodes volumétriques mais aucune n'est satisfaisante pour les analyses minérales.

291. Dosage pondéral.

Le mercure peut être pesé à l'état de mercure métallique obtenu par voie sèche ou par voie humide, de chlorure mercureux ou de sulfure mercurique obtenus par voie humide :

100 p. Hg^2Cl^2 renferment 84,98 p. de Hg.
— HgS — 86,24 —

a) **Dosage sous forme de Hg métallique par voie sèche.** — C'est une méthode assez exacte, susceptible de donner des résultats précis même si le mercure est en faible proportion dans le minerai à analyser. Elle repose sur ce fait que tous les composés du mercure chauffés au rouge sombre avec un grand excès d'alcali caustique ou de chaux laissent entièrement dégager le mercure sous forme de vapeurs faciles à condenser et à peser.

On doit prendre un poids assez fort (5 gr. de minerai riche) et opérer exactement comme pour une analyse d'azote de matière organique par la chaux sodée. On prend un tube à combustion, fermé à un bout, de 0m,50 de long (fig. 98).

On y introduit :

1° 6 cm. d'oxalate de chaux comme source de CO en chauffant ;
2° 6 cm. de chaux vive ;
3° Le minerai mélangé à 10 gr. de chaux vive ;
4° La chaux vive qui a servi à nettoyer le mortier où l'on a fait le mélange de minerai et de chaux ;
5° 5 à 6 cm. de chaux vive ;
6° Un tampon lâche d'amiante.

Après quoi, on étire le tube en pointe recourbée à angle obtus et on frappe à plat sur une table en bois pour ménager un passage des gaz à la partie supérieure du tube. On place le tube sur une grille à combustion en faisant plonger l'extrémité *f* de la pointe dans un verre plein d'eau. Cela fait, on chauffe d'abord *b* puis le tampon *a* et, de proche en proche, on gagne le centre ; à la fin on chauffe l'oxalate

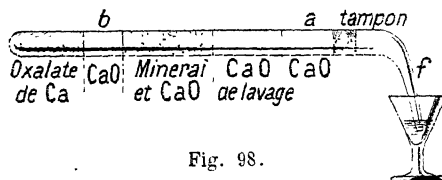



Fig. 98.

pour balayer les vapeurs de mercure, on casse le tube en *f* et on fait passer le mercure resté dans la pointe avec celui condensé dans le verre. On rassemble le mercure en une gouttelette unique en l'agitant avec de l'eau bouillante aiguisée d'HCl, on le lave à l'eau par décantation, on le fait passer dans un petit creuset de porcelaine taré, lave à l'alcool, puis à l'éther, on le met dans un exsiccateur et l'on pèse. Si l'on séchait à l'étuve, on aurait des pertes par volatilisation.

b) **Dosage sous forme de Hg métallique par voie humide.** — La dissolution HCl exempte d'a. azotique est additionnée d'une sol. limpide de $SnCl^2$ récemment préparée sans HCl libre, dans un ballon de verre bien propre, lavé au préalable avec une lessive chaude de potasse pour enlever les matières grasses qui empêcheraient Hg de se rassembler. On fait bouillir un instant, ferme le ballon et laisse refroidir ; le mercure se rassemble en un globule unique qu'on lave par décantation. Si le mercure ne se rassemblait pas, après décantation on ajouterait HCl avec quelques gouttes de $SnCl^2$.

Cette méthode est expéditive mais peu exacte ; les résultats sont trop faibles. Cependant on peut s'en servir pour certaines séparations.

c) **Précipitation à l'état de chlorure mercureux** (Procédé de H. Rose). — La sol. acidifiée par HCl et assez diluée, surtout si elle renferme NO^3H, est additionnée d'acide phosphoreux obtenu en abandonnant du phospore blanc à l'air humide. On laisse agir à froid douze heures (on peut accélérer en chauffant à 60°, mais on risque alors d'avoir du Hg métallique) : il se produit un précipité complet de Hg^2Cl^2. On reçoit sur filtre taré, sèche à 100° et pèse le Hg^2Cl^2. Les résultats sont très exacts.

d) **Précipitation à l'état de sulfure mercurique.** — C'est le procédé le plus employé à cause de sa commodité pour les séparations.

La sol. HCl pas trop acide (et ne contenant ni NO^3H ni Fe^2Cl^6 pour éviter autant que possible la précipitation de S libre) est traitée par un courant de H^2S ; on laisse reposer quelques instants, on filtre sur filtre taré, sèche à 100° et pèse le HgS.

S'il y a un corps donnant S libre par réduction de H^2S, on doit purifier le HgS

par ébullition avec une sol. concentrée de sulfite neutre de Na. Les résultats sont très précis.

292. Dosage électrolytique du mercure.

On fait l'électrolyse d'une sol. de chlorure en présence de sulfite alcalin, en recueillant le Hg sur une électrode d'or, où Hg adhère mieux que sur le platine. Les détails opératoires seront donnés plus loin aux essais industriels (294 *a*).

293. Séparations du mercure.

Par H^2S en liq. HCl on sépare fac[t] Hg des métaux alcalins, alcalino-terreux, terreux et de ceux du groupe du fer. Par digestion des sulfures avec Am^2S on sépare aisément Hg des métaux du groupe de l'étain. On n'a donc à considérer que la séparation du Hg d'avec les métaux du groupe du cuivre.

a) **Hg et Cd.** — On fait la séparation par l'acide phosphoreux en liq. HCl, ce qui précipite Hg seul.

b) **Hg et Cu.** — On ajoute KCy en excès, puis fait passer un courant de H^2S qui précipite Hg seul.

c) **Hg et Pb.** — On ajoute de l'a. sulfurique en léger excès à la sol. azotique et évapore jusqu'à fumées blanches ; on refroidit, ajoute de l'eau, laisse reposer, filtre et lave d'abord à l'eau sulfurique puis à l'alcool ; SO^4H^2 dilué dissout bien le sulfate de mercure et laisse SO^4Pb insoluble.

d) **Hg et Bi.** — On ajoute KCy en excès, puis CO^3Na^2 qui précipite Bi seul et laisse Hg en sol. La même méthode peut servir pour séparer Pb de Hg. Si Hg est bien au maximum en liq. HCl, on a d'assez bons résultats par l'oxychlorure de Bi (286 *d*).

294. Analyse des minerais de mercure.

Il n'y a à envisager comme minerais de mercure que le cinabre HgS avec gangue silicatée ou carbonatée, associé parfois à divers sulfures, mais souvent très pur.

a) **Essais industriels.** — Ils se font par voie sèche ou par électrolyse.

1° Essai par voie sèche. — On peut opérer sur grande masse pour les minerais pauvres, ou sur de faibles poids pour les minerais riches.

Minerais pauvres. — On exécute des essais approximatifs en chauffant dans une grande cornue de fer ou de terre 500 gr. à 1 kil. de minerai bien mélangé avec la moitié de son poids de limaille de fer. Le col de la cornue est muni d'une allonge en verre bien lutée et entourée d'un linge mouillé pour condenser les vapeurs de Hg. On fait plonger légèrement l'extrémité de l'allonge dans une capsule pleine d'eau ; on chauffe au rouge et on recueille le mercure distillé, en un seul globule qu'on lave et pèse comme plus haut. Comme l'essai n'est qu'approximatif, on en fait plusieurs dont on prend la moyenne.

Minerais riches. — On peut distiller le mercure de 5 à 10 gr. de minerai mélangés à deux fois leur poids de chaux sodée dans une petite cornue en verre et recueillir le mercure comme ci-dessus.

On peut aussi employer la méthode suivante (Eschka) usitée aux mines d'Idria.

Au lieu de condenser le mercure en un globule, on retient ses vapeurs par une lame d'or. Le minerai d'Idria est mélangé de matières bitumineuses qu'il faut brûler pour empêcher leur condensation avec le mercure. On place dans un creuset de porcelaine à bords rodés un poids assez faible de minerai (1 à 5 gr. suivant la richesse) avec moitié de son poids de limaille de fer pour réduire le cinabre, et un peu de PbO^2 pour oxyder les matières bitumineuses. On ferme le creuset avec une lame d'or emboutie en creux au centre pour pouvoir y mettre un peu d'eau froide et l'on chauffe doucement le fond du creuset avec une petite flamme. Le mercure distille et vient se condenser sur le couvercle en or refroidi par l'eau. Le couvercle est retiré, lavé à l'alcool, puis à l'éther ; on pèse et l'augmentation de poids donne Hg produit par le minerai.

On remet la lame en état en la chauffant sur une lampe à alcool qui vaporise le mercure. Les résultats obtenus sont un peu faibles, mais suffisants pour un essai industriel.

2° Dosage électrolytique. — La méthode suivante (Escosura) est employée à Almaden. On traite $0^{gr},5$ de minerai par 15 cmc. d'HCl et 25 cmc. d'eau, à chaud dans une capsule de porcelaine et ajoute, quand le liq. est sur le point de bouillir, 0.5 à 1 gr. de ClO^3K en poudre par petites portions. L'attaque terminée, on dilue avec 50 cmc. d'eau et fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'odeur de Cl. On ajoute alors 20 à 30 cmc. d'une sol. saturée de sulfite d'Am, fait bouillir quelques min. en remplant l'eau qui s'évapore, et laisse refroidir. Il se précipite Se et Te ; on filtre au bout d'1/2 h., lave, amène à 200 cmc. et électrolyse avec deux éléments Bunsen dans un vase à précipité où plongent verticalement les deux électrodes constituées, la négative par une lame d'or, la positive par une spirale de platine. L'opération est terminée en 24 ou 30 h. On pèse la lame d'or comme dans la méthode précédente.

b) **Analyse complète d'un cinabre.** — On peut avoir à doser dans un cinabre : HgS, Cu^2S, FeS^2, As, CO^3Ca, du quartz, du bitume et de l'eau.

Eau. — Se détermine par dessiccation à 100°.

Soufre. — Se dose sur 1 gr. par la méthode de Rivot en attaquant par l'E. R., etc. (83).

CO^3Ca. — On le détermine par attaque à l'a. acétique sur 2 gr.

Métaux, arsenic et gangue quartzeuse. — Le résidu de l'attaque par l'a. acétique est traité par l'E. R. qui laisse la gangue quartzeuse insol. On filtre, lave, sèche et calcine.

Dans la liq. neutralisée par l'amm. et froide, on verse Am^2S en léger excès (on ne peut pas employer Na^2S qui dissoudrait HgS), ce qui précipite les sulfures de Hg, Cu, Fe et laisse l'As (avec des traces de Cu à cause de l'emploi de Am^2S) dans la liq. où on les dose comme d'habitude (As est très abondant dans les minerais des Asturies). Après digestion à froid, les sulfures filtrés et lavés sont traités par

NO^3H dilué au 1/2 bouillant qui dissout CuS et FeS. Le résidu d'HgS est bouilli avec du sulfite de Na concentré pour enlever S, puis recueilli sur filtre taré, seché à 100° et pesé. La sol. azotique contenant Cu et Fe est traitée par l'amm. qui précipite Fe^2O^3, et dans la liq. on dose Cu par les procédés habituels.

Bitume. — On le dose par différence.

ARGENT

Ag = 107,88

Etat naturel. — L'argent se rencontre à l'état natif, et sous forme de sulfure Ag^2S ou *argyrose*, d'arséniosulfure $3Ag^2S, As^2S^3$ ou *proustite*, de sulfo-antimoniure $3Ag^2S, Sb^2S^3$ *argent rouge* ou *argyrythrose*, de sulfures complexes, séléniures, tellurures, etc.... Il se trouve aussi combiné au Cl, Br, I, Hg. Enfin les galènes, les blendes et les sulfures de Cu et Sb contiennent souvent une proportion d'Ag assez forte pour qu'il y ait intérêt à extraire ce métal.

295. Propriétés analytiques de l'argent et de ses composés.

L'argent fonctionne toujours comme élément monovalent dans ses composés stables, et un certain nombre de ses sels oxygénés (azotate, sulfate) le rapprochent des métaux alcalins, tant par leurs relations d'isomorphisme que par leurs propriétés chimiques (même neutralité aux réactifs colorés, même mode de décomposition pyrogénée pour l'azotate, formation d'alun pour les sulfates). Mais ses composés halogénés et son sulfure le rattachent nettement au groupe du cuivre, notamment dans les composés où Cu et Hg fonctionnent comme monovalents : comme Cu^2Cl^2 et Hg^2Cl^2, le chlorure d'argent est insol. dans l'eau, surtout quand elle est légèrement azotique, et c'est sous forme d'AgCl qu'on sépare l'argent des métaux autres que le plomb et le mercure des sels mercureux. Son cyanure, très stable, est également insol. dans l'a. azotique.

Le sulfure Ag^2S est plus insol. dans les acides étendus que PbS et CuS ; il l'est moins que HgS.

L'argent possède au plus haut degré la propriété de former des complexes avec l'ammoniaque, les cyanures alcalins, l'hyposulfite de Na, etc..., qui dissolvent aisément la plupart des composés d'argent insol. dans l'eau, en donnant des composés remarquablement stables. KCy, en sol. même étendue, dissout tous les composés d'Ag sauf le sulfure qui n'est sol. que dans KCy très concentré.

L'argent métallique est inoxydable à l'air, mais, fondu, il absorbe l'oxygène qui se dégage au moment de la solidification, et projette du métal si le refroidissement est brusque ; c'est le phénomène du *rochage*.

Il fond à 954° et ne se volatilise que dans le chalumeau oxhydrique ; mais déjà au R. V. il est entraînable par les vapeurs d'oxydes volatils (As, Sb) ou les vapeurs métalliques (Zn). HCl ne l'attaque pas, SO^4H^2 étendu non plus ; NO^3H et l'E. R. le dissolvent fac[t] à froid. Il est inattaquable par le nitre et KOH fondus, aussi emploie-t-on des creusets d'argent pour les attaques par le nitre.

Les seuls composés d'argent utilisés en analyse minérale sont les sels halogénés et le sulfure.

Le *chlorure* AgCl récemment précipité est blanc, caillebotté, très légèrement sol. dans l'eau pure (1,5 mgr. par litre à la temp. ordinaire), complètement insol. dans l'eau légèrement azotique ; NO^3H concentré en dissout des traces. HCl concentré, les chlorures métalliques concentrés, surtout à chaud, en dissolvent des qtés appréciables, mais qu'une grande qté d'eau reprécipite. SO^4H^2 dilué ou concentré n'agit pas plus que NO^3H.

L'a. tartrique étendu n'empêche que très faiblement sa précipitation.

La solubilité dans les azotates est notable, s'ils sont concentrés et chauds.

KOH, NaOH, les carbonates alcalins le décomposent plus ou moins.

L'amm., les cyanures alcalins, l'hypo. le dissolvent instantanément ; NO^3H en excès le reprécipite de ses sol. dans NH^3 ou KCy.

Sous l'action de la lumière, il devient violet et n'est plus complètement sol. dans NH^3.

Il peut être desséché complètement à 100°, mais est encore très hygrométrique ; chauffé davantage, il fond vers 260° en un liq. transparent jaune, adhérant fortement aux capsules : au R. V., il se volatilise complètement.

Il est réduit par H sec au R. S., et à la temp. ordinaire par Zn métallique avec HCl, même quand il a été fondu.

Les *bromure* et *iodure* d'argent ont des propriétés très voisines, mais leur solubilité dans l'amm. va en diminuant : AgBr est 200 fois moins sol. que AgCl, et AgI est à peine sol.

Le *cyanure* AgCy a les mêmes propriétés que AgCl comme insolubilité dans l'eau et NO^3H étendu, et comme solubilité dans KCy et NH^3 ; il peut être desséché à 100° sans décomposition.

Le *sulfure* Ag^2S obtenu par V. H. est un pr. noir insol. dans l'eau, les acides étendus, les alcalis et les sulfures alcalins. Il est inaltérable à l'air jusqu'à une temp. assez haute. Il peut être desséché à 100° sans décomposition, mais se transforme en sulfate au R. S. NO^3H concentré le dissout avec dépôt de soufre ; l'E. R. l'attaque fac[t]. KCy le dissout

diff[t], même en liq. concentrée : il se fait un équilibre entre les deux systèmes opposés. Chauffé dans un courant d'H, Ag^2S se transforme complètement en Ag métallique.

Caractères distinctifs des sels d'argent. — Les sels d'argent sont incolores pour la plupart, quelquefois jaunes ; beaucoup sont insol. Les sels sol. sont neutres au tournesol ; l'azotate qui est le sel le plus employé est aussi stable en sol. que les sels alcalins, mais les poussières organiques le réduisent et mettent Ag en liberté.

H^2S, sulfures alcalins. — Pr. noir de sulfure insol. dans les acides étendus, les alcalis et les sulfures alcalins : sol. dans NO^3H concentré.

KOH, NaOH. — Pr. brun clair d'Ag^2O insol. dans un excès de R., sol. dans NH^3 (en présence des sels de Pb, la potasse donne un pr. jaune vif d'oxyde double Ag^2O, PbO). Avec une goutte d'NH^3, Ag^2O donne de l'argent fulminant.

CO^3K^2. — Pr. blanc jaunâtre de CO^3Ag^2 devenant blanc par le lavage, insol. dans un excès de R.

Ammoniaque. — Pr. brun très difficile à obtenir, car il est excessivement sol. dans un excès de R. ; le pr. ne se forme pas en sol. primitivement acide.

CO^3Am^2. — Pr. blanc jaunâtre, très sol. dans un excès de R.

HCl, chlorures solubles. — Pr. blanc devenant violacé, puis noirâtre à la lumière : sol. dans NH^3, KCy, $S^2O^3Na^2$, insol. dans NO^3H ou SO^4H^2, même concentrés ; insol. dans HCl étendu, sol. dans HCl concentré et chaud.

KCy. — Pr. blanc, très sol. dans un excès de R. et dans NH^3 ; insol. dans l'a. azotique.

KSCy. — Pr. blanc, insol. dans NO^3H.

SO^4K^2. — Pr. blanc en sol. concentrée, sol. dans beaucoup d'eau.

CrO^4K^2. — Pr. blanc en sol. concentrée, sol. dans NO^3H étendu ainsi que dans l'a. acétique et l'amm. ; un peu sol. dans l'eau.

Arséniate de Na. — Pr. rouge brique en liq. neutre ; sol. dans l'a. azotique et dans l'amm.

Phosphate de Na. — Pr. jaune en liq. neutre ; sol. dans l'amm. et l'a. azotique.

Fe, Zn, Cu, Hg. — Pr. d'argent métallique.

Chalumeau. — Avec NaOH, on obtient un bouton d'Ag métallique

blanc, ductile, sol. dans NO^3H étendu ; avec le borax ou le sel de phosphore, sur fil de platine, on obtient une perle jaunâtre au F. R. et Ag métallique au F. O.

DOSAGE DE L'ARGENT

L'argent peut être dosé pondéralement, volumétriquement ou électrolytiquement.

296. Dosage pondéral de l'argent.

On le pèse surtout sous forme d'Ag ou d'AgCl, plus rarement sous forme d'Ag^2S ou d'AgCy.

100 p. d'AgCl renferment 75,26 p. d'Ag
— AgCy — 80,57 — d'Ag
— Ag^2S — 87,05 — d'Ag.

Comme, à de très rares exceptions près, on n'a comme minerais argentifères que des galènes, pyrites ou sulfures complexes argentifères à analyser, avec des teneurs très faibles d'argent, c'est presque toujours un essai par voie sèche que l'on a à faire sur ces minerais, aboutissant à un bouton d'argent métallique. Les autres modes de dosage sont rarement applicables dans l'analyse des minerais, et ce n'est que dans celle des alliages que l'on peut avoir à les employer : ce sont les procédés volumétriques que l'on emploie surtout dans ces derniers cas.

C'est donc principalement au point de vue des séparations que nous avons à examiner les modes de dosage sous forme de chlorure, sulfure ou cyanure.

a) **Précipitation et dosage à l'état de chlorure**. — C'est exactement la réciproque du dosage du chlore (55 *a*).

La sol. doit être légèrement azotique et peut sans inconvénient contenir un peu de SO^4H^2 Le pr. d'AgCl étant volumineux, il est nécessaire que la sol. soit assez étendue. On la chauffe à 70° environ dans un vase en verre et l'on verse goutte à goutte HCl en agitant constamment jusqu'à ce qu'une goutte ne produise plus de pr. (éviter un excès d'acide qui redissoudrait un peu du pr.). On continue à chauffer jusqu'à ce que le pr. se rassemble bien, et on laisse refroidir dans l'obscurité, ou à l'abri de la lumière directe. On lave à l'eau chaude légèrement azotique, puis à l'eau pure. Si l'on peut laver complètement par décantation, le mieux est de réunir le pr. bien lavé dans une petite capsule de porcelaine tarée, chauffer jusqu'à commencement de fusion et peser.

Si l'on ne peut pas laver par décantation seulement, et qu'on soit obligé de recueillir sur filtre, on opère exactement comme il a été dit au dosage du chlore sous forme d'AgCl (55 *a*).

b) **Précipitation et dosage à l'état de cyanure.** — On traite la dissolution neutre (ou neutralisée avec KOH ou CO^3K^2) par KCy jusqu'à redissolution du pr., ajoute alors NO^3H en léger excès et chauffe doucement, puis recueille AgCy sur filtre taré, sèche à 100° et pèse.

Ce dosage est rarement utilisé, car AgCy ne présente aucun avantage sur AgCl, mais il peut servir dans des séparations basées sur l'emploi de KCy.

c) **Précipitation et dosage à l'état d'Ag^2S.** — Les sol. légèrement acides d'Ag sont traitées par un courant de H^2S ; si elles sont alcalines ou neutres, on traite par Am^2S.

Le pr. est lent en liq. alcaline ou neutre, a moins qu'il n'y ait en sol. un sel alcalin comme un azotate, p. e. En opérant à l'abri du contact trop prolongé de l'air qui précipiterait S de H^2S, on peut recevoir sur filtre taré, sécher à 100° et peser : mais comme il est difficile de savoir s'il n'y a pas de S mis en liberté, le mieux est de réduire Ag^2S, avec les cendres du filtre calciné, par un courant d'H en creuset de Rose pour obtenir de l'argent métallique (82 *a*).

297. Dosage volumétrique de l'argent.

L'insolubilité totale des combinaisons halogénées de l'Ag et la rapidité avec laquelle la précipitation complète de l'argent s'opère, font que les dosages volumétriques fondés sur l'emploi de solutions titrées soit de NaCl (Gay-Lussac), soit de AmSCy (Charpentier) sont tous remarquablement exacts, les plus précis même de tous les dosages volumétriques.

Nous décrirons la méthode de Gay-Lussac employée à la Monnaie de Paris, qui est avantageuse dans les cas où l'on a un grand nombre d'essais très précis à faire chaque jour, mais qui exige une installation un peu compliquée, et la méthode Charpentier, préférable dans les laboratoires où l'on ne fait que rarement des essais volumétriques d'Ag.

a) **Méthode de Gay-Lussac au chlorure de sodium.** — Le principe est le suivant : on verse dans une sol. azotique froide d'argent du NaCl titré jusqu'à ce qu'une goutte ne donne plus de pr. ; NaCl est titré en opérant exactement de la même façon sur une liq. d'argent de titre connu. L'essai sur l'alliage porte sur une qté d'argent très sensiblement égale à celle qui a servi au titrage du NaCl et la comparaison des quantités de NaCl versées donne, dans ces conditions, un résultat absolument exact, pour les raisons déjà exposées (34 *b*). Voici la marche suivie à la Monnaie de Paris :

On prépare une *liqueur normale de NaCl* dont 100 cmc. précipitent exactement 1 gr. d'Ag pur, ainsi qu'une *liqueur décime de NaCl*, dont 1 cmc. correspond à 1 mgr. d'Ag, puis une *liqueur décime d'Ag* dont 1 cmc. contient 1 mgr. d'Ag.

Comme il est facile d'avoir de l'argent pur (obtenu par pr. chimique, puis fondu), tandis qu'il est très difficile d'avoir du NaCl rigoureusement pur, on prépare *approximativement* une sol. normale de NaCl avec du sel marin aussi pur que possible, puis on la corrige en faisant un essai volumétrique dans les conditions ordinaires d'un essai réel. Pour cela on sature quelques litres d'eau avec du NaCl en excès, filtre la sol. dans un grand flacon bouché à l'émeri, prend 100 gr. de la liqueur, l'évapore à sec à l'étuve, et pèse le résidu. D'après le poids trouvé, on prélève le poids qu'il faut pour faire 10 litres de sol. normale à raison de 5gr,419 par litre correspondant à 10 gr. d'Ag fin, et on fait les 10 litres. Puis on fait aussi une certaine qté de liq. décime. On fait l'essai de 100 cmc. de liq. normale sur 1 gr. d'Ag fin (en se servant au besoin de liq. décime d'argent si la sol. normale de NaCl était trop forte), en faisant toujours d'ailleurs l'essai *dans le sens direct*, par addition de liq. de NaCl goutte à goutte jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On calcule d'après les résultats de l'essai, le poids de la liq. saturée de sel marin (ou d'eau pure) à ajouter aux 10 litres pour que 100 cmc. correspondent rigoureusement à 1 gr. d'argent pur; après quoi, on fait *une liqueur décime de sel marin exacte*, avec la liq. normale rectifiée.

La liqueur décime d'Ag se fait en dissolvant 1 gr. d'argent fin dans 10 cmc. de NO^3H à 32° Baumé et diluant à 1 litre avec de l'eau distillée.

Pratique de l'essai. — On doit toujours opérer sur une qté d'Ag voisine de 1 gr. avec léger dépassement de quelques mgr. de façon à avoir toujours à ajouter quelques cmc. de NaCl, et à n'être jamais obligé de revenir en arrière avec la liqueur décime d'Ag (pour les raisons indiquées au paragraphe 34). Si donc on a à vérifier un alliage de titre connu, on supposera la tolérance dépassée de 1/1 000, et l'on prendra dans cette hypothèse le poids nécessaire pour contenir 1 gr. d'Ag pur. S'il s'agit d'un alliage de titre inconnu, on commencera par faire un essai de voie sèche par coupellation, ou plus simplement par la méthode Charpentier et l'on fera le calcul du poids d'alliage contenant 1 gr. d'Ag. Si p. e. il s'agit d'un alliage à 900/1 000 avec 2/1 000 de tolérance, on supposera 897 comme titre pour l'essai, et l'on prendra un poids d'alliage égal à 1 gr. $\times \frac{1\,000}{897} =$ 1gr,1148.

On introduit ce poids dans un flacon de 250 cmc. bouché à l'émeri, ajoute 10 cmc. d'a. azotique à 32° Baumé et chauffe progressivement au B. M. Lorsque tout est dissous, on chasse les vapeurs nitreuses avec un soufflet et l'on introduit 100 cmc. de liqueur normale de NaCl ; on agite et on laisse reposer. Puis on ajoute goutte à goutte la liq. décime de NaCl, en s'arrêtant après chaque cmc. écoulé, et laissant reposer chaque fois. Il arrive un moment où un nouveau cmc. ne donne pas de pr.; on ne le compte pas et on admet que le précédent n'a agi que pour moitié. Si donc on a versé n cmc. donnant un pr., on a comme titre exact x de l'alliage exprimé en millièmes d'argent fin :

$$x = \frac{1\,000 + n - 0,5}{1,1148}.$$

Si le premier cmc. de liq. décime ne donne rien, c'est qu'alors on aurait un titre inférieur à 897/1 000. On ajoute alors 10 cmc. de liq. décime d'Ag, et on rajoute comme précédemment la liq. décime de NaCl. Dans ce cas le titre sera :

$$x = \frac{1\,000 + 1 - 10 + n - 0,5}{1,1148} = \frac{991 + n - 0,5}{1,1148}$$

n étant le nombre de cmc. versés après l'addition de la liq. décime d'Ag.

Observation. — Le cuivre ne gêne nullement pour les essais par la méthode de Gay-Lussac; l'or non plus jusqu'à 8 p. 100: au-dessus, il empêche la dissolution de l'alliage. Le platine agit comme l'or ; Sb produit un trouble dans la sol. nitrique : on y remédie en ajoutant à la sol. nitrique 2 gr. d'a. tartrique qui éclaircissent la liqueur.

Le mercure empêche d'employer la méthode de Gay-Lussac : on reconnaît sa présence à ce que le dépôt se fait mal et ne devient pas violacé à la lumière ; il est à l'état d'azotate mercureux et se précipite en presque totalité sous forme d'Hg^2Cl^2 ; par suite les résultats sont faussés. Il reste parfois quelques millièmes de Hg dans l'argent préparé par amalgamation.

Nota. — A. Carnot (*Ann. Min.*, (9), **14**, 196; 1898) a proposé une variante de la méthode Gay-Lussac donnant de bons résultats, basée sur l'emploi d'une solution titrée de KI (décinormale). On opère en liq. azotique avec un peu d'acide azoteux et d'amidon qui bleuit dès que tout l'Ag a été précipité à l'état d'iodure jaune.

b) **Méthode de Charpentier-Volhardt au sulfocyanure d'ammonium.** — Cette méthode qui est la réciproque du dosage volumétrique du chlore en liq. acide (55 *b* 2°) consiste à précipiter l'Ag en sol. azotique froide par une sol. titrée de sulfocyanure d'Am : la fin de la réaction est marquée grâce à l'addition préalable de sulfate ferrique neutre (alun de fer) qui colore la liqueur en rose dès qu'il y a le moindre excès de sulfocyanure par rapport à l'argent.

Le sulfocyanure se titre par comparaison avec une liq. titrée d'argent préparée avec 10 gr. d'argent fin dissous dans 200 cmc. de NO^3H ($d = 1,20$) bien bouillie pour chasser les produits nitreux, et amenée à 1 litre. On prélève 50 cmc. qu'on étend à environ 200 dans un ballon de 1/2 litre, on ajoute 5 cmc. d'une sol. saturée d'alun de fer amm. ou, à défaut d'alun, du nitrate de fer (si Fe^2O^3 colore trop, ajouter un peu de NO^3H qui décolore l'alun de fer). On verse alors dans la liq. froide le sulfocyanure préparé a raison de 7gr,5 à 8 gr. par litre. Au début, il se produit un pr. blanc de sulfocyanure d'Ag, puis, peu à peu, le pr. devient de plus en plus rouge au moment de sa formation, la couleur se dissipant en agitant fortement, tant qu'il y a de l'argent en excès dans la liq. : le pr. se rassemble de mieux en mieux au fur et à mesure qu'on approche de la saturation. On ajoute alors le sulfocyanure goutte à goutte jusqu'à teinte rose persistante (en examinant la liq. devant une feuille de papier blanc). On opère exactement de même sur l'alliage (0gr,5 à 1 gr. suivant le titre présumé), dissous dans 10 à 20 cmc. de NO^3H ($d = 1,2$). Il est essentiel d'opérer bien à froid sans quoi il y aurait réaction de HCy sur NO^3H.

On a des résultats plus précis (Hollard, *Bull. Soc. Chim.*, (3), **23**, 297; 1900) en versant un excès de sulfocyanure jusqu'à coloration rouge franche, puis revenant en arrière avec une sol. d'argent, correspondant cmc. à cmc. à celle de sulfocyanure, jusqu'à ce que la coloration rouge passe au rose, puis brusquement au blanc.

Comme pour la méthode Gay-Lussac, le cuivre ne gêne pas jusqu'à 70 p. 100 ; Hg précipite comme l'Ag, l'alliage essayé ne doit donc pas en contenir; la présence du plomb exclut l'emploi de cette méthode.

298. Dosage électrolytique de l'argent.

Il est assez peu employé parce que les dosages volumétriques sont en somme très précis et beaucoup plus rapides.

Le mieux est d'opérer en bain de cyanure (Lückow). AgCl obtenu par précipitation est dissous dans 60 cmc. de KCy à 20 p. 100, on étend à 300 cmc. et électrolyse à froid avec un courant de 0,1 amp.. Si le dépôt n'est pas bien blanc et ne semble pas pur, au lieu de le peser (Hollard) on le redissout par NO^3H et fait un dosage volumétrique par la méthode Charpentier.

299. Séparations de l'argent.

Par H^2S en liq. acide, ou par HCl en liq. azotique, on peut séparer Ag de la plupart des métaux : on peut aussi profiter de la solubilité d'AgCl dans l'amm. Les exemples suivants suffiront pour les cas les plus fréquents :

a) **Ag et Cu, Cd, Zn**. — La séparation se fait fac[t] par HCl en liq. azotique.

b) **Ag et Pb**. — On verse HCl en très faible excès en liq. azotique et chauffe à 70° : on maintient ainsi $PbCl^2$ en sol. S'il y a beaucoup de plomb, on doit reprendre le pr. par l'amm qui dissout AgCl seul, ou bien on ajoute de l'acétate de Na à la liq. avant de verser HCl, et l'acétate maintient $PbCl^2$ en sol.

c) **Ag et Bi.** — On précipite par HCl en liq. très azotique, décante et chauffe encore AgCl avec NO^3H pour enlever les traces de Bi entraîné.

d) **Ag et Hg.** — Il y a certaines précautions à prendre à cause de la très grande solubilité d'AgCl dans l'azotate de mercure. On doit verser HCl dans la sol. azotique étendue, goutte à goutte et sans excès, tant qu'il se forme un pr. : on filtre et chauffe le pr. dans l'a. azotique pour séparer le sel basique de mercure entraîné. On peut aussi précipiter les deux métaux à l'état de sulfures et les peser comme tels sur filtre taré ; puis on chauffe dans un courant d'H^2S qui volatilise HgS et laisse Ag^2S qu'on pèse ; d'où l'on a AgS par différence.

e) **Ag, Sb, Pb.** — On précipite les trois métaux par H^2S en liq. azotique étendue, et fait digérer les sulfures avec Am^2S qui enlève Sb^2S^3. Les sulfures restant (Ag et Pb)S sont transformés en azotates par NO^3H, puis on ajoute un acétate alcalin et HCl qui précipite Ag seul ; dans la sol. acétique, on précipite le plomb par H^2S.

Si Ag et Sb sont seuls, on verse HCl dans la liqueur azotique additionnée d'a. tartrique, puis étendue ; il est bon de faire digérer le précipité avec Am^2S pour enlever l'antimoine entraîné.

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DE L'ARGENT

300. Minerais d'argent proprement dits.

On a assez rarement à analyser des minerais d'argent proprement dits;

les plus fréquents sont les sulfoantimoniures : argent gris ou argent rouge. Le dosage de l'argent seul se fait par V. S. par scorification comme il sera dit plus loin (301 *c*); l'analyse complète se fait par V. H. de la façon suivante :

Analyse des sulfo-antimoniures d'argent. — On peut avoir à doser : Ag, Pb, Cu, Fe, Sb, As, S et du quartz.

Dosage du soufre. — Se fait sur 1 gr. par la méthode de Rivot comme pour les galènes impures (283 *b*).

Dosage des métaux. — On traite 2 gr. par HCl et quelques gouttes de NO^3H, ajoute de l'a. tartrique, étend d'eau et filtre. Il reste sur filtre le quartz, AgCl et un peu de $PbCl^2$; on verse NH^3 sur le filtre : AgCl se dissout seul et dans la sol. on le reprécipite par NO^3H.

On dissout $PbCl^2$ sur le filtre par HCl et on ajoute le filtrat au premier. Il reste sur filtre le quartz qu'on calcine et pèse. La liq. HCl contenant Pb, Cu, Sb, As et Fe est analysée comme la liq. correspondante, dans l'analyse d'un cuivre gris (275 *c*).

301. Minerais argentifères; essai par voie sèche.

Les sulfures métalliques de plomb, de cuivre, de zinc, d'antimoine, et certaines pyrites complexes contiennent fréquemment quelques centaines de grammes d'argent à la tonne de minerai, proportion suffisante pour que l'argent puisse être retiré avantageusement du métal produit avec le minerai, mais trop faible pour être dosée en même temps que les autres éléments sur une prise d'essai de 1 ou 2 gr. par les procédés habituels de voie humide. Il faut donc procéder à un essai spécial sur un poids assez fort de minerai et ce sont les essais par voie sèche qui donnent le plus rapidement des résultats suffisamment exacts; le principe de ces essais est le suivant :

L'argent, même à l'état de combinaison sulfurée ou oxydée, a pour le plomb métallique une affinité considérable, et l'on peut par une proportion suffisante de plomb fondu, mise en contact intime au rouge vif avec des minerais argentifères, faire passer tout l'argent du minerai dans le plomb métallique, une partie de celui-ci déplaçant l'argent de ses combinaisons. On obtient ainsi un culot de plomb argentifère qu'il suffit de coupeller pour en retirer l'argent sous forme de petit bouton qu'on pèse : on doit ensuite rechercher toujours si le bouton contient de l'or (325 *a*).

La quantité de plomb mise en présence du minerai (sous forme soit de métal, soit de litharge additionnée de charbon ou d'un sel à acide organique) doit être à peu près égale au poids du minerai pour que l'épuisement de celui-ci soit complet. D'autre part, il ne faut pas

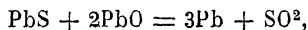
aboutir à un culot trop pesant pour éviter l'emploi de coupelles de forts poids, très coûteuses : un culot de 15 à 20 gr. est le poids qui convient le mieux. On doit donc opérer sur un poids de 20 gr. de minerai et s'arranger pour que le mélange soumis à la fusion donne un culot de plomb de 15 à 20 gr. aussi pur que possible, de façon que la coupellation se fasse dans de bonnes conditions.

Il y a deux procédés d'essais par voie sèche : *par fonte plombeuse au creuset de terre ou de fer*, et par *scorification*. Pour les minerais très pauvres on emploie une méthode mixte de voie humide et de voie sèche.

On exposera, tout d'abord la marche à suivre dans chaque procédé d'essai, et l'on indiquera ensuite le choix de la méthode à employer dans les différents cas pouvant se présenter. Bien entendu, s'il s'agit d'un minerai de plomb proprement dit pour lequel on a fait l'essai de voie sèche (282), il est inutile de refaire un nouvel essai pour argent : le culot de plomb obtenu dans l'essai pour Pb servira pour déterminer l'argent par coupellation.

a) **Essai par fonte plombeuse, au creuset de terre.** — C'est le procédé le plus facile à suivre et que l'on doit employer en tout cas pour les minerais très pauvres. Il consiste à fondre le minerai avec de la litharge et des réactifs appropriés pour aboutir à un culot de plomb de poids égal à 15 à 20 gr., surmonté d'une scorie renfermant tous les métaux et métalloïdes du minerai.

On ne peut déterminer ces réactifs appropriés que par un essai préalable. Le soufre des sulfures contenus dans le minerai se transforme en effet pendant la fusion partiellement en PbS, dans une proportion qui dépend des métaux contenus dans le minerai et qu'on ne peut pas déterminer *a priori*. Ce PbS réagit à son tour sur la litharge pour donner du plomb métallique suivant la réaction connue :

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2,$$

en sorte que par simple action de son soufre et sans qu'il soit nécessaire d'ajouter de corps réducteurs à la litharge, le minerai peut donner du plomb métallique. Comme il s'agit d'aboutir à un culot de plomb de poids assez rigoureusement déterminé, il est donc nécessaire avant tout de déterminer quel est le poids de plomb que fournit pour son compte un poids déterminé de minerai fondu avec un excès de litharge. On le détermine en fondant 2 gr. de minerai intimement mélangé à 50 gr. de litharge, dans un creuset de terre rempli à moitié et chauffé rapidement au rouge vif jusqu'à fusion tranquille. On retire alors le creuset, laisse refroidir, casse et recueille le bouton de plomb qu'on pèse (p). On classe ainsi le minerai dans une des 3 catégories suivantes :

1^re^ Catégorie. — Minerai donnant un poids de plomb inférieur au poids de minerai traité ($p < 2$ gr.).

2^e^ Catégorie. — Minerai donnant un poids de plomb égal au poids de minerai traité ($p = 2$ gr.).

3e Catégorie. — Minerai donnant un poids de plomb supérieur au poids de minerai traité ($p > 2$ gr.).

Si le minerai est de la 1re catégorie, il faut en fondre 20 gr. avec de la litharge mélangée à une proportion calculée d'agent réducteur (tartre) pour obtenir 20 gr. de plomb.

S'il est de la 2e catégorie, on doit le fondre avec de la litharge, sans réducteur; s'il est de la 3e catégorie, on doit ajouter à la litharge une proportion calculée de réactif oxydant pour contrebalancer l'action réductrice du minerai. On emploie comme réactif du nitre qui transforme le soufre du minerai en SO^2 ou en SO^4Pb sans action sur la litharge.

Il faut donc en second lieu faire un essai préliminaire (qui sert une fois pour toutes) sur le tartre et le nitre dont on doit se servir dans les essais. L'essai du pouvoir réducteur du tartre (bitartrate de potasse ordinaire du commerce) se fait en mélangeant 5 gr. de tartre exactement pesés avec 50 gr. de litharge et 20 gr. de CO^3Na^2 placés dans un creuset de terre et recouverts de 20 gr. de NaCl commun. On chauffe rapidement au R. V. jusqu'à fusion tranquille, laisse refroidir, casse le creuset, etc. Soit P le poids du plomb obtenu : $\frac{P}{5}$ est le poids de plomb donné par 1 gr. du tartre.

L'essai du pouvoir oxydant du nitre se fait de même en fondant sous couverture de sel marin :

5 gr. de tartre + 2 gr. de nitre + 50 gr. de litharge + 20 gr. CO^3Na^2.

Soit P′ le poids de plomb obtenu : $\frac{P - P'}{2}$ représente la diminution du plomb produite par gramme de nitre ajouté.

Au moyen de ces données, il est facile de calculer la composition du mélange à fondre pour chaque catégorie. La base du mélange sera pour les 3 classes, en supposant la gangue non siliceuse :

20 gr. de minerai — 100 gr. de litharge — 20 gr. de CO^3Na^2 sec.

CO^3Na^2 sert de fondant et d'épurateur : notamment s'il y a de l'Sb et de l'As, l'alcali s'en empare pour donner des antimoniates ou des sulfosels.

Comme p est le poids de plomb fourni par 2 gr. de minerai fondu avec PbO, 20 gr. de minerai fourniront 10 p. On calcule l'expression : $A = 20$ gr. $- 10$ p. (c'est-à-dire le poids complémentaire de plomb à produire pour obtenir un culot de 20 gr. de plomb, si A est positif).

Si 20 gr. $- 10$ p. > 0 : $5 \times \frac{A}{P}$ représente le poids de tartre à ajouter pour obtenir un culot de plomb de 20 gr.;

Si 20 gr. $- 10$ p $= 0$: on n'a rien à ajouter;

Si 20 gr. $- 10$ p < 0 : $2 \times \frac{A}{P - P'}$, représente le poids de nitre à ajouter, A étant pris en valeur absolue.

Si la gangue est siliceuse, on remplacera les 20 gr. de CO^3Na^2 sec par le même poids de borax; si elle est à la fois calcaire et siliceuse, par un mélange des deux.

Conduite de l'essai. — On place les matières bien mélangées dans un creuset de terre rempli seulement à moitié, à cause du boursouflement ultérieur. On met une couverture de 20 gr. de sel marin + 20 gr. de borax, place le couvercle, et introduit le creuset dans un four à cuve. On chauffe modérément pendant 10 min. puis on élève progressivement au R. V. et retire le creuset quand la fusion est tranquille. On peut alors soit laisser refroidir et casser le creuset pour dégager le culot de Pb, soit couler dans un moule conique ou hémisphérique chauffé au préalable.

On martèle le culot de Pb, et vérifie si le poids est bien voisin de 20 gr.; pour pouvoir être passé directement à la coupellation, le culot doit être très malléable, sinon on le purifie comme on le verra plus loin (*d* 3°).

Les litharges contenant toujours un peu d'argent, on doit tenir compte de celui-ci, et dans ce but, on fait un essai identique sans minerai avec le mélange suivant :

Litharge	100 grammes.	
Tartre	2	—
Borax	20	—

et on coupelle le culot obtenu.

Lorsque les scories sont pâteuses, elles retiennent une assez forte proportion d'argent, et il est bon de les refondre avec 20 gr. de PbO et 1 gr. de charbon. On réunit le nouveau culot au premier pour la coupellation.

b) **Essai au creuset de fer.** — L'essai par voie sèche au creuset de terre est celui que l'on pratique dans les laboratoires qui ne possèdent pas d'outillage spécial en vue de ces essais. Dans les laboratoires d'essai des usines métallurgiques, on emploie fréquemment des creusets en fer comme pour les essais de plomb, où le métal du creuset empêche l'action réductrice des sulfures et évite l'emploi du nitre : on est par suite dispensé de l'essai préliminaire du rendement en plomb du minerai fondu seul avec de la litharge.

Voici (d'après Campredon), la composition du mélange à fondre :

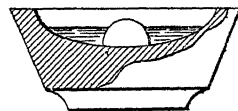
Lit de fusion.	Minerai.	5 gr. pour teneur de 10 kg. d'Ag à la tonne et plus. 10 gr. pour teneur de 3 à 10 kg. 25 gr. pour teneur de 3 kg. et au-dessous.
	Litharge	25 gr.
	CO^3Na^2	25 —
	Borax	10 —
	Tartre	5 —
Couverture.	CO^3Na^2	30 —
	Borax	10 —

On charge dans le creuset de fer (préalablement chauffé avec du charbon dedans) et pousse le feu jusqu'à fusion tranquille. On décante la scorie et on coule dans le moule.

Les scories ne retiennent que des traces négligeables d'argent.

c) **Essai par scorification.** — C'est un mode d'essai d'une exécution difficile qu'on ne doit employer que pour des minerais très riches en argent, parce qu'on ne peut opérer que sur un poids de minerai assez faible (5 gr. au plus). Il est également basé sur le principe de la fusion plombeuse, mais avec un mode opératoire très différent des précédents.

Fig. 99.

On mélange le minerai en poudre avec du plomb métallique granulé, et grille au moufle le mélange dans un têt de forme spéciale dit *scorificatoire* (fig. 99) en terre réfractaire à fond épais de 6 cm. environ de diamètre. La litharge produite s'incorpore aux oxydes de Fe, Cu, Zn, Sb, etc., résultant du grillage du minerai et forme avec eux un laitier très fluide qui se répand sur le pourtour de la coupelle, tandis que le plomb métallique non oxydé forme au centre de la coupelle un bouton ou *œil* où se concentrent les métaux précieux du minerai. On arrête

l'opération à un certain moment, et coule le plomb qui est prêt pour la coupellation.

Le plomb granulé s'obtient en coulant du plomb fondu dans une boîte en bois enduite intérieurement de plombagine qu'on fait tourner pendant la solidification.

La qté de plomb à ajouter au minerai est extrêmement variable : 2 fois le poids pour de le galène pure; 30 à 40 fois, pour les minerais terreux et réfractaires; 10 fois, pour les minerais moyens. Avec du minerai moyen, on compose ainsi la charge :

Minerai	5	grammes.
Plomb granulé.	50	—
Borax.	5	—

Si le minerai est très cuivreux, on rajoute du sable siliceux bien pulvérisé, et si le minerai est très siliceux, on met CO^3Na^2 à la place du borax.

On mélange le lit de fusion avec la moitié du plomb; on place le mélange dans le scorificatoire, on répand le reste du plomb à la surface, place le scorificatoire dans un moufle bien chaud (au rouge clair) et on ferme la porte. Au bout de 10 à 15 min., on ouvre la porte du moufle pour laisser entrer l'air afin d'oxyder le plomb. Lorsque la qté de PbO est suffisante pour recouvrir l'œil, celui-ci disparaît; à ce moment on élève la temp. pour bien liquéfier le laitier et on projette à la surface 1/2 gr. d'anthracite en poudre enveloppé dans un morceau de papier pour réduire la petite qté d'argent passée dans le laitier.

On coule quand on estime que le plomb restant pèse 20 gr. environ.

Il est à remarquer que la perte en argent et or est extrêmement faible par ce procédé, tandis que si l'on grille les minerais sans plomb, on peut avoir des pertes considérables. Il est nécessaire de vérifier par une coupellation spéciale la teneur en argent du plomb employé comme réactif.

d) **Coupellation des culots de plomb.** — Le principe de la coupellation est le suivant : si l'on fait fondre du plomb dans une coupelle poreuse en poudre d'os et qu'on la laisse dans un moufle au rouge, le bain de plomb s'oxyde et il se forme de la litharge très fluide qui ayant une tension superficielle bien moindre que le plomb fondu est absorbée par la coupelle poreuse. L'argent inoxydable se concentre (ainsi que l'or et les métaux précieux) dans le bouton de plomb dont le volume diminue peu à peu et il arrive un moment où les métaux précieux, complètement débarrassés du plomb, restent isolés sous forme d'un globule au centre de la coupelle. Il suffit donc de détacher le globule après refroidissement, et de le peser, pour avoir la teneur en argen du plomb passé à la coupelle (en déduisant la petite qté d'argent apportée par la litharge ou le plomb granulé ayant servi de réactif).

1° Conduite de l'opération. — On prend une coupelle d'un poids au moins égal à celui du plomb à coupeller; on la dessèche à l'étuve si elle n'a pas été conservée dans un endroit sec et on la chauffe très progressivement jusqu'à la temp. du moufle porté au rouge (un échauffement brusque la fait fendre; le plus sûr est de la mettre dans le moufle froid et d'allumer le moufle après).

La coupelle étant bien portée à la temp. du moufle et placée au fond de celui-ci, on dépose délicatement avec une pince le plomb à coupeller dans la coupelle (on doit l'avoir martelé de façon à lui donner une forme convenable). On place un ou deux morceaux de charbon de bois allumés à l'entrée du moufle et on ferme la porte de celui-ci. Le plomb entre en fusion et le CO, produit par la combustion du

charbon, décape bien la surface du bain, en réduisant les oxydes formant crasse Au bout de quelques instants, on entr'ouvre la porte du moufle, et vérifie si la surface du bain est bien brillante et s'est *découverte* : si le bain est bien découvert, on ouvre la porte et retire les charbons, sinon, on referme et chauffe encore, car si on laissait subsister des crasses sur le bain de plomb, elles rendraient très inégale l'absorption de PbO sur tout le pourtour de la coupelle,

A partir de ce moment et jusque vers la fin de l'opération, on règle la chaleur du moufle au rouge un peu sombre pour éviter les pertes d'argent par volatilisation. La règle à suivre est simple. Il s'élève de la coupelle des vapeurs de PbO formant une traînée se dirigeant vers l'entrée du moufle : si les fumées rampent sur la sole, la température est trop basse; si elles montent droit vers le toit du moufle, la température est trop élevée. On se trouve dans les meilleures conditions lorsque ces fumées paraissent cheminer en diagonale depuis la coupelle jusque vers la partie supérieure de la porte du moufle.

Le bain de plomb recouvert de litharge a une teinte à peu près égale à celle du fond du moufle tant que le bouton renferme une proportion de plomb très supérieure à celle de l'argent : quand le bouton devient riche en argent, la pellicule de PbO s'amincit et la surface paraît parcourue par des bandes irisées tenant au phénomène des lames minces. Il faut alors élever la température (ou bien pousser la coupelle dans une partie plus chaude du moufle), d'une part parce que le point de fusion de l'alliage s'élève, d'autre part parce que, la qté de plomb s'oxydant dans l'unité de temps étant moindre, la chaleur provenant de cette oxydation diminue progressivement : or pour que le bouton d'argent soit bien exempt de Pb et de PbO il faut que la litharge, dont le point de fusion est de 980°, reste bien fluide jusqu'au dernier moment de façon à être absorbée entièrement par la coupelle.

Au moment précis où tout le plomb est éliminé, le fond de la coupelle, qui paraissait humide, semble se dessécher sur le pourtour, la tache un peu sombre pe la partie humide se rétrécit rapidement autour du bouton qui fournit de moins en moins de litharge, puis disparaît. Tout à coup la pellicule de PbO englobant le bouton d'argent se déchire, laissant apparaître le métal avec un vif éclat : c'est l'*éclair* qui se produit, indiquant la fin de l'opération. Aussitôt après, tout le fond de la coupelle s'assombrit, la température tombant parce que le plomb ne brûle plus.

Dès que l'éclair s'est produit, il faut s'empresser de refroidir la coupelle pour empêcher les pertes par volatilisation, et d'autre part il faut éviter un refroidissement brusque qui pourrait amener le *rochage* pendant la solidification. Si l'on oubliait quelques minutes la coupelle dans le moufle, on risquerait de ne rien retrouver (volatilisation, fentes, absorption par la coupelle elle-même).

Quand le poids du bouton d'argent est très faible (10 mgr. et au-dessous) le phénomène de l'éclair est à peu près insensible, et c'est surtout dans ce cas qu'il faut suivre avec attention les dernières minutes de l'opération pour ne rien perdre.

L'opération dure en tout 3/4 d'heure environ pour un culot de 20 gr. de plomb passé dans une coupelle de 40 gr. avec bouton de 20 mgr.

L'or empêche le rochage, le platine supprime l'éclair.

2° *Aspect du bouton.* — Si l'essai est bien conduit, le bouton d'argent est bien sphérique, brillant, adhérent à la capsule, mais se détachant facilement avec une pince. Si le bouton est terne et n'adhère pas du tout à la coupelle, il reste du plomb.

S'il est aplati et adhère fortement à la coupelle avec une teinte noire autour, il contient du cuivre. S'il a un aspect cristallin et grisâtre, il contient du platine. Enfin une teinte jaune d'or est signe d'une forte teneur en or (jusqu'à 50 p. 100 d'Ag le bouton reste blanc).

3° *Aspect de la coupelle.* — A froid, la coupelle est jaune paille si le plomb était pur, verdâtre s'il contenait Ni ou Cu ; il se produit un bourrelet de scorie noirâtre sur les bords s'il y avait du fer, blanchâtre s'il y avait Zn, Sn ou Sb. Sb et As produisent généralement des fentes dans la coupelle où se perd le bouton d'Ag ; ils donnent aussi un bourrelet de scorie retenant beaucoup d'argent.

Si l'observation de la coupelle montre que les métaux étrangers ont pu nuire à la bonne conduite de l'opération, le mieux est de recommencer l'essai, et de scorifier le culot avec son propre poids de plomb pur, de façon à éliminer les impuretés dans le laitier du scorificatoire ; on peut aussi le refondre avec de la litharge et au besoin un peu de nitre : le culot ainsi purifié est ensuite coupellé.

Pour les boutons simplement plombeux ou cuivreux, il suffit de les remettre dans une nouvelle capsule avec 10 fois environ leur poids de plomb et de recommencer l'opération ; mais la perte d'argent est forcément plus grande.

D'une façon générale, les essais par coupellation donnent une teneur en argent un peu trop faible à cause de l'absorption par la coupelle ; cette perte est indépendante du poids du plomb et proportionnelle au poids d'argent contenu dans le culot : elle est toujours d'environ 1,5 p. 100 du poids de l'argent (Campredon). Si l'on a à coupeller un fort culot de plomb, il est donc indifférent de coupeller en deux coupelles, ou en une seule plus grande. Pour des essais de haute précision, on peut faire la correction en obtenant la perte sur un même poids d'argent pur, coupellé dans les mêmes conditions avec le même poids de plomb pauvre.

4° *Essais manqués.* — On a vu (1°) que la coupellation doit être effectuée à une temp. élevée au début, modérée au milieu de l'opération et élevée de nouveau à la fin. On peut être tenté de l'abaisser trop au milieu de l'opération et de laisser figer la litharge : on dit alors que l'*essai est noyé*. On peut sauver l'opération en projetant un peu d'anthracite en poudre (ou même du charbon de bois) sur la coupelle, plaçant quelques charbons bien allumés à l'entrée du moufle et relevant la température. Si le bain devient fluide très vite, l'opération n'est pas perdue et peut être continuée comme d'habitude ; si l'essai noyé *revient* diff[t], on a en général des pertes assez fortes par entraînement dans la coupelle, et il vaut mieux faire un autre essai.

On peut aussi refondre la coupelle comme un minerai de plomb si l'essai a été manqué (essai noyé ou argent absorbé dans la coupelle) ; pour cela il faut modifier un peu le lit de fusion à cause de la présence du phosphate de chaux ; on peut prendre (Campredon) :

Poudre de la coupelle	100	parties.
Spath fluor	75	—
Sable	75	—
CO^3Na^2	100	—
Borax	50	—
Litharge	50	—
Charbon de bois	4	—

5° *Pesée du bouton d'argent.* — Elle doit être faite dans un verre de montre ou sur des plateaux spéciaux avec des balances très sensibles (au 1/10 de mgr. au moins). Avec une prise d'essai de 20 gr. de minerai, un bouton de 10 mgr. correspond à une teneur d'argent de 500 gr. à la tonne de minerai.

Si le bouton d'argent est très petit on peut évaluer son poids d'après son diamètre, mesuré au microscope avec un micromètre : le poids d'un bouton de 1 millimètre de diamètre est égal à 3,6 milligrammes.

e) **Essai par voie mixte des minerais pauvres.** — Le poids de 20 gr. de minerai auquel on est limité dans les essais par voie sèche est quelquefois insuffisant pour des minerais très pauvres ; on peut par un procédé mixte de voie humide, opérer sur un poids plus fort : 100 à 500 gr. qui sont traités exactement comme dans la méthode d'essai des minerais sulfurés d'or par V. H. (325 *b*).

f) **Choix de la méthode à employer suivant la nature du minerai.** —

Les métaux étrangers associés au plomb peuvent, comme on l'a vu, gêner la coupellation ou produire des pertes d'argent quand leur proportion est trop élevée ; la marche à suivre pour obtenir dans tous les cas un culot de plomb bon à coupeller doit donc varier suivant la nature du produit à analyser pour argent. C'est ainsi que Zn, Sb, As, en proportion notable, se volatilisent au début de la coupellation en entraînant de l'argent, puis forment des scories retenant Ag; As et Sb font fendre les coupelles. Le cuivre en trop grande proportion gêne aussi la coupellation.

Le procédé par fonte plombeuse et coupellation est applicable à peu près sans exception aux blendes, calamines et cendres plombeuses des fours à zinc (Prost) : la composition du lit de fusion faite d'après les principes précédents suffit à éliminer le zinc.

Pour les galènes riches, l'essai par V. S. pour plomb (282 *b*) donne toujours un culot suffisant, et ce n'est que pour les minerais très pauvres qu'on doit faire la fonte plombeuse ci-dessus (301 *a*). Pour les minerais très riches en argent, la scorification donne moins de perte d'argent que la fonte plombeuse.

Pour les speiss, les mattes et les minerais cuivreux on doit employer la scorification, si le produit est riche en argent, et la voie mixte, s'il est pauvre.

Pour les minerais arsenicaux (mispickel, orpiment) on a l'habitude de procéder à un grillage préalable au moufle du minerai étalé dans un têt, en le brassant avec une tige de fer et le regrillant après broyage s'il s'est aggloméré : on élimine ainsi As et le produit grillé est soumis à une fonte plombeuse. Mais on perd ainsi une assez forte proportion d'argent entraîné par les fumées d'acide arsénieux. Les résultats sont plus précis (G. C.) en faisant une fonte plombeuse avec le minerai cru, ce qui donne un culot de plomb très arsenical, et refondant ce culot, pour l'épurer, avec de la litharge et une qté convenable de nitre, et au besoin de tartre pour que le poids du culot reste suffisant : on peut aussi dans le bain en fusion obtenu avec de la litharge et du nitre, projeter avant de retirer du feu, un mélange de litharge et de charbon en qté déterminée pour avoir un culot de poids convenable.

Ce dernier procédé doit être employé également pour les stibines.

Les plombs d'œuvre antimonieux doivent être traités par scorification, les cuivres bruts par la voie mixte.

302. Analyse des alliages d'argent.

Le dosage de l'argent dans les alliages d'Ag et de Cu peut être tait par V. S., mais on obtient des résultats beaucoup plus précis par les méthodes volumétriques.

Les essais par V. S., qui étaient les seuls utilisés avant le procédé par liqueurs titrées de Gay-Lussac, ne servent plus que comme indication approchée. On peut éliminer le Cu par coupellation avec un poids de Pb dix fois supérieur au moins à celui du cuivre : on coupellera p. e. 3 gr. de cuivre argentifère avec 30 gr. de plomb (faire fondre le plomb dans la coupelle et quand il est fondu au rouge, ajouter l'alliage). Après 1/4 d'h. on ajoute encore 20 gr. de plomb et coupelle jusqu'au bouton d'argent : la perte est d'environ 5 à 6 p. 100 de l'argent présent (passé dans la coupelle où on peut la retrouver par fusion comme on l'a vu plus haut).

Pour le dosage volumétrique de l'argent dans les alliages d'argent-cuivre, on opère comme on l'a vu par NaCl ou le sulfocyanure d'Am (297) sans se préoccuper du cuivre (jusqu'à 70 p. 100 au maximum pour le sulfocyanure; au delà, il faut rabaisser la teneur relative en Cu par addition d'argent pur).

Le dosage de l'argent dans les alliages de Pb et Sn ou Pb et Sb se fait par V. S. en fondant au rouge dans un creuset de terre 50 gr. de l'alliage et projetant du nitre par 5 gr. tant qu'il se fait une déflagration ; on brasse entre chaque addition avec une tige de fer en cassant au besoin la croûte de scorie. On ajoute ensuite un poids assez fort d'un mélange de borax et CO^3Na^2, on donne un coup de feu, et on coupelle le culot de plomb débarrassé ainsi de Sn et de Sb.

On peut aussi pour les alliages Ag, Pb et Sb, les fondre avec un excès de litharge dont Sb déplace le plomb en se scorifiant, et on coupelle le plomb obtenu.

CHAPITRE XVI

MÉTAUX DU GROUPE DE L'ÉTAIN

303. Propriétés analytiques générales.

Le groupe de l'étain comprend l'étain, l'antimoine, l'or, le platine et l'iridium ; il est caractérisé par la propriété qu'ont ces métaux d'être précipités de leurs solutions acides par H^2S comme les métaux du groupe du cuivre, mais avec cette particularité que le sulfure formé est à *fonction acide* et se dissout dans les sulfures alcalins en formant un sulfosel, d'où les acides reprécipitent aisément le sulfure avec dégagement d'H^2S : le groupe de l'étain se rattache ainsi étroitement au molybdène et à l'arsenic avec lequel l'antimoine a les plus grandes analogies.

La fonction acide des sulfures de ce groupe et leur facile solution dans les sulfures alcalins permet de séparer aisément l'antimoine et l'étain des métaux du groupe du cuivre. Cette propriété est beaucoup moins marquée dans les sulfures d'or, de Pt et d'Ir qui se redissolvent très lentement et presque toujours incomplètement dans les sulfures alcalins : aussi utilise-t-on plutôt pour la séparation de ces métaux précieux leur facile précipitation à l'état métallique par les réducteurs. Elle disparaît complètement dans les autres métaux accompagnant le platine dans ses gisements : le palladium, le rhodium, le ruthénium et l'osmium qui, analytiquement, se rattacheraient plutôt les deux premiers au groupe du cuivre, les deux autres au groupe du tungstène : ils seront étudiés cependant avec le platine et l'iridium, en raison de leur association constante dans les mêmes minerais.

ANTIMOINE

Sb = 120,2

Etat naturel. — L'antimoine se rencontre quelquefois à l'état natif, le plus souvent sous forme de sulfure Sb^2S^3 ou *stibine*, associée avec du quartz en filons dans

les terrains anciens (plateau central en France, Corse, etc...) ou d'oxyde Sb^2O^3 existant sous deux formes : la *valentinite* ou *exitèle*, orthorhombique, et la *sénarmontite* cubique (Algérie). Il existe également des minéraux plus rares tels que Sb^2O^4 anhydre ou hydraté dans des affleurements de sulfures, des oxysulfures et de nombreux sulfures complexes : la *berthiérite* (FeS, nSb^2S^3), la *zinkénite* (PbS, Sb^2S^3), la *jamesonite* (2PbS, Sb^2S^3), la *boulangérite* (3PbS, Sb^2S^3), les *cuivres gris* (sulfures complexes de Cu, Ag, Fe, Zn, Bi, As et Sb), les *argents rouges* (sulfoantimoniures d'argent complexes), etc....

304. Propriétés analytiques de l'antimoine et de ses composés.

Comme métal et par ses composés, l'antimoine se rattache étroitement à l'arsenic et fonctionne comme lui tantôt comme trivalent, tantôt comme pentavalent ; il forme avec l'oxygène un groupe SbO se combinant aux halogènes (SbOCl) et se substituant à l'hydrogène dans les acides oxygénés, notamment dans les acides organiques comme l'a. tartrique.

Comme métal il est blanc, cristallin et friable quand il est en masse, noir quand il est obtenu par précipitation ; d = 6,8. Il fond à 632° et se volatilise au rouge blanc dans un courant d'H; au contact de l'air, il brûle au rouge en donnant des fumées blanches d'oxyde antimonieux Sb^2O^3.

Tous les composés solubles d'Sb versés dans un app. à hydrogène donnent lieu à la formation d'SbH^3 ayant les mêmes propriétés qu'AsH^3 et permettant de reconnaître fac^t la présence de l'antimoine avec l'app. de Marsh, comme pour l'arsenic (106). L'hydrogène passant sur Sb métallique chauffé ne s'y combine pas.

Sb brûle comme l'arsenic dans le chlore en donnant $SbCl^3$ et $SbCl^5$ volatils.

Il n'est pas attaqué à froid par HCl et SO^4H^2 dilués ; mais quand il est très divisé (obtenu par précipitation au moyen d'un métal plongé dans un de ses sels), il est lentement dissous par HCl au contact de l'air.

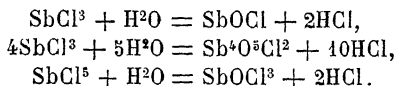
L'a. azotique attaque Sb en donnant un azotate instable et finalement un mélange d'oxydes Sb^2O^3, Sb^2O^4 et Sb^2O^5 sous forme d'une poudre blanche. Ces oxydes étant sol. dans l'a. tartrique, il en résulte que l'a. azotique additionné d'a. tartrique dissout très fac^t l'antimoine métallique.

L'E. R. transforme rapidement Sb en $SbCl^5$.

On a à condidérer, en analyse minérale, les chlorures, oxydes et sulfures.

Il existe deux *chlorures* $SbCl^3$ et $SbCl^5$. $SbCl^3$ se produit dans l'attaque du sulfure par HCl, $SbCl^5$ par action de l'E. R. sur le métal. Le premier est solide, le second liquide ; tous deux se dissolvent dans HCl sans se décomposer ; ces sol. perdent de l'Sb par ébullition, ces chlorures étant très volatils.

Ils sont décomposés par l'eau, avec dégagement de chaleur, en HCl libre et oxychlorure insol. (poudre d'Algaroth) suivant l'une des réactions suivantes :

$$SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2HCl,$$
$$4SbCl^3 + 5H^2O = Sb^4O^5Cl^2 + 10HCl,$$
$$SbCl^5 + H^2O = SbOCl^3 + 2HCl.$$

Ces réactions réversibles, plus complètes à froid qu'à chaud à cause du signe thermique positif de la réaction (10), sont encore trop incomplètes pour être utilisables en analyse quantitative. Les pr. d'oxychlorures sont sol. dans HCl et dans l'a. tartrique.

L'antimoine donne trois *oxydes :* Sb^2O^3, Sb^2O^5 et Sb^2O^4.

Sb^2O^3 et Sb^2O^5 correspondent aux chlorures ; on obtient leurs hydrates par action de la potasse sur les chlorures en sol. : ce sont des pr. blancs à fonction acide, sol. dans KOH. Ces hydrates calcinés donnent les anhydrides : Sb^2O^3 poudre blanche fusible et volatile au rouge, et Sb^2O^5 poudre jaune dense, fonçant à chaud et se décomposant au rouge en oxygène et oxyde salin $Sb^2O^4 = \frac{Sb^2O^3,\ Sb^2O^5}{2}$.

Sb^2O^4 est une poudre blanc jaunâtre, fixe au R. V. et se volatilisant seulement au rouge blanc, utilisée à cause de cette fixité pour le dosage de l'antimoine.

On connaît deux *sulfures* correspondant aux oxydes : Sb^2S^3 et Sb^2S^5.

Le trisulfure Sb^2S^3 existe anhydre et cristallisé dans la nature (stibine) en masses fibreuses gris bleuâtre, cassantes, d = 4,62 ; il est fusible au rouge et volatil au rouge blanc. Il s'oxyde fac^t à l'air en donnant des oxydes fusibles (verre d'antimoine).

On obtient un trisulfure hydraté rouge Sb^2S^3 + aq. par action de H^2S sur les sol. antimonieuses modérément acides. Il est insol. dans l'eau et les acides forts étendus, sol. au contraire dans les alcalis et les sulfures alcalins, surtout polysulfurés : les acides reprécipitent de la sol. le sulfure Sb^2S^5 mélangé de soufre. Il est à peine attaqué par le bicarbonate d'Am. et insol. dans le bisulfite de K. HCl concentré (d = 1,20) le dissout immédiatement à froid; à chaud, il est sol. dans HCl concentré étendu de son vol. d'eau (d = 1,10). Ces propriétés, inverses de celles du trisulfure d'As qui est insol. dans HCl et sol.

dans le bicarbonate d'Am., sont utilisées constamment pour la séparation de ces deux sulfures.

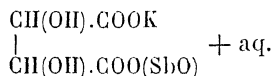
Desséché à 100°, Sb^2S^3 retient encore une certaine qté d'eau et ne devient complètement anhydre que vers 200°; il prend alors la couleur noire et l'aspect cristallin.

Le sulfure Sb^2S^5 se produit par action de H^2S sur une sol. de Sb^2O^5 dans HCl. C'est un pr. amorphe jaune orangé, hydraté, sol. comme Sb^2S^3 dans la potasse, les sulfures alcalins, et dans NH^3 à chaud : le bicarbonate d'Am. en dissout un peu. Chauffé, il se déshydrate fac^t, puis perd du soufre et donne Sb^2S^3 cristallin noir vers 200°. Traité par HCl, il donne une sol. de $SbCl^3$ avec dépôt de soufre.

Les sulfures d'Sb traités par NO^3H fumant monohydraté sont vivement attaqués à froid avec formation d'a. antimonique et de soufre libre; en chauffant, le soufre s'oxyde à son tour en donnant SO^4H^2, et si l'on élève progressivement la temp. jusqu'au rouge, il reste seulement de l'oxyde salin Sb^2O^4 pur, fixe au rouge.

L'antimoine forme des sels de l'oxyde Sb^2O^3 combiné avec des acides ou *sels antimonieux*, et des combinaisons d'alcalis avec l'acide antimonique ou *antimoniates*.

a. **Caractères distinctifs des sels antimonieux.** — Les sels antimonieux sont incolores et tous ceux formés d'acides minéraux sont décomposés par l'eau en sels basiques blancs insol., et en sol. acides de sels neutres : cette décomposition hydrolytique croît avec la qté d'eau, et diminue avec la température (hydrolyse produite avec dégagement de chaleur). Elle est totalement empêchée par l'a. tartrique qui forme avec la potasse et le radical SbO un sel neutre soluble, l'*émétique* :

$$\begin{matrix} CH(OH).COOK \\ | \\ CH(OH).COO(SbO) \end{matrix} + aq.$$

On n'a en pratique à considérer dans les analyses minérales que des sol. HCl d'oxyde antimonieux, qui présentent les caractères suivants :

Eau. — Avec un excès d'eau suffisant, pr. blanc d'oxychlorure, empêché par les a. tartrique ou oxalique; le pr. est sol. dans HCl concentré.

H^2S. — Pr. rouge orangé, sol. dans HCl concentré froid (la précipitation ne se fait donc qu'en liq. pas trop acide), sol. dans HCl dilué bouillant, sol. dans KOH et les sulfures alcalins, presque insol. dans l'amm., insol. dans le bicarbonate d'Am.

Sulfures alcalins. — Même pr., sol. rapidement dans un excès de R., d'autant plus vite que le réactif est plus polysulfuré. Les acides reprécipitent du sulfosel un mélange de S, Sb^2S^3 et Sb^2S^5.

KOH, NaOH. — Pr. blanc sol. dans un grand excès de R.

Ammoniaque, carbonates alcalins. — Pr. blanc insol. à froid dans un excès de R.

$S^2O^3Na^2$. — Pr. complet de sulfure rouge vif à l'ébullition. L'addition d'a. sulfureux favorise cette réaction (différence avec As) ; elle n'est pas empêchée par l'a. oxalique (différence avec Sn), et n'est complète que si l'hypo. est ajouté sans excès, Sb^2S^3 étant un peu sol. dans l'hypo. concentré (G. C.).

MnO^4K, chlorure d'or. — Ces sels sont réduits par les sol. antimonieuses acides.

Zinc, étain, cadmium. — Précipitent à froid de ses solutions acides l'antimoine sous forme de poudre noire. Si l'on opère dans une capsule de platine au contact de la lame métallique, l'antimoine précipité forme un dépôt noir très foncé adhérant à la capsule de platine.

Fer. — Précipite lentement à chaud l'antimoine de ses sol. HCl.

Ces dépôts métalliques sont complets, peu oxydables à l'air et peuvent être utilisés pour le dosage de l'antimoine.

b. **Caractères des antimoniates.** — On n'a à considérer que les antimoniates alcalins et le chlorure antimonique.

Les antimoniates alcalins sont sol. dans l'eau sauf le pyroantimoniate de soude, et les sol. de sel de Na sont précipitées par le pyroantimoniate de potasse $Sb^2O^7K^2H^2 + 6H^2O$, qu'on peut préparer ainsi : on projette dans un creuset chauffé au rouge un mélange à parties égales d'émétique et de nitre et maintient au rouge 1/4 d'h. ; la masse refroidie, et reprise par une petite qté d'eau bouillante, laisse déposer une poudre blanche lourde qu'on recueille, lave avec un peu d'eau froide, puis dissout dans une grande qté d'eau bouillante pour obtenir le réactif des sels de soude.

Les sol. alcalines d'antimoniates sont précipitées par les acides, même par CO^2 ; le pr. blanc d'hydrate antimonique se redissout fac[t] dans HCl, diff[t] dans les a. azotique ou sulfurique. Ces sol. alcalines ne précipitent ni par H^2S ni par les sulfures alcalins qui donnent des sulfosels reprécipitant par les acides du Sb^2S^5 mélangé de soufre.

H^2S. — Les sol. antimoniques acides donnent par H^2S un pr. immédiat de Sb^2S^5, d'une couleur orangée plus pâle que Sb^2S^3.

Métaux. — Les métaux agissent sur les sol. acides antimoniques comme sur les sels antimonieux.

Chalumeau. — Les composés antimonieux ou antimoniques donnent sur le charbon avec CO^3Na^2 et KCy au F. R. un globule métallique cassant d'Sb métallique avec vapeurs métalliques produisant à l'air des fumées blanches, et autour de l'essai une auréole blanche d'oxyde antimonieux.

Recherche qualitative de l'antimoine. — Cette recherche, surtout pour de faibles qtés, se fait avec l'app. de Marsh exactement comme pour l'arsenic (106).
On a déjà vu à propos de l'As les procédés permettant de reconnaître les taches ou anneaux donnés par l'As de ceux donnés par l'Sb. On peut aussi caractériser Sb, même en présence d'As, au moyen d'une lame d'étain : la sol. simplement HCl (acide au 1/4) est placée dans une capsule de platine et l'on y plonge une lame d'étain touchant en même temps la capsule : lorsque la proportion d'Sb est au moins égale à 1 mgr. par cmc. de liq., il se fait une tache brune immédiate sur le platine. La limite de sensibilité est de $0^{mgr},04$ d'Sb par cmc. de liq. HCl, qui fournissent encore une tache appréciable au bout de 1/2 h. : pendant le même temps une sol. HCl d'a. arsénique ne fournit dans les mêmes conditions aucun dépôt appréciable, si elle ne contient pas plus de 5 mgr. d'As par cmc., soit 125 fois plus d'As que d'Sb (Denigès).

DOSAGE DE L'ANTIMOINE

L'antimoine est généralement dosé pondéralement : on peut aussi le doser électrolytiquement ou volumétriquement pour des essais industriels.

305. Dosage pondéral.

L'antimoine peut être pesé à l'état de métal, d'oxyde salin Sb^2O^4 ou de sulfure :

100 p. de Sb^2O^4 correspondent à 78,98 p. d'antimoine.
100 p. de Sb^2S^3 correspondent à 71,42 p. —

a. **Précipitation à l'état de métal**. — L'antimoine peut être pr. complètement d'une sol. HCl par une lame de Cd ou de Sn pur, ou encore par du fer pur. Le précipité recueilli et lavé sur filtre taré peut être pesé tel quel après dessiccation, ou transformé comme ci-après en Sb^2O^4, si l'on craint que le métal n'ait été oxydé pendant la dessiccation. La précipitation par le fer qui n'est complète qu'à chaud est moins commode qu'avec le Cd ou l'Sn à cause de la difficulté d'avoir du fer se dissolvant sans résidu dans HCl, mais elle a l'avantage de se prêter à une séparation exacte d'avec l'étain (316 *b*).

b. **Précipitation à l'état de sulfure.** — C'est le procédé que l'on emploie le plus fréquemment parce qu'il permet en même temps de faire la plupart des séparations usuelles. On n'a pas en général à se préoccuper comme avec l'arsenic de l'état d'oxydation de l'antimoine dans les solutions.

La sol., si elle ne l'est déjà, est acidifiée légèrement par HCl, puis additionnée d'a. tartrique et assez fortement étendue d'eau; il ne doit pas précipiter d'SbOCl sans quoi on devrait rajouter de l'a. tartrique. Puis on fait passer un courant d'H^2S jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de pr., chauffe un peu pour rendre le pr. grenu, laisse refroidir dans le courant d'H^2S et, si l'on veut doser à l'état de sulfure, on fait passer sans désemparer un courant de CO^2 pour chasser H^2S. Le précipité est très lent à se former s'il y a peu d'Sb.

Le pr. est recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau légèrement H^2S puis à l'eau pure, séché à 100° et pesé; on détache ensuite tout ce que l'on peut du filtre : soit P le poids total, et p le poids détaché, S'il n'y avait pas de corps oxydant dans la liq. le pr. ne contient presque pas de soufre et peut être pesé exactement sous forme de Sb^2S^3, en le plaçant dans une nacelle contenue dans un tube de verre un peu large traversé par un courant de CO^2 sec, et chauffé avec précaution jusqu'à 250° au plus avec une lampe à alcool, jusqu'à ce que le pr. soit devenu noir et qu'il n'y ait plus trace de vapeurs de soufre entraînées par le courant de CO^2. On repèse le pr. refroidi dans le courant de CO^2 sec ; soit p' son poids, le poids exact de sulfure total est : $p' \times \frac{P}{p}$. On doit vérifier que le sulfure final ne contient pas de soufre en excès en le traitant par HCl à chaud qui doit le dissoudre complètement sans résidu de soufre.

Si l'on a des raisons de croire que le pr. de sulfure contient du soufre en excès, il faut le transformer en Sb^2O^4. Le poids p de sulfure (épuisé au besoin par le sulfure de carbone s'il contient de grandes qtés de soufre) est traité avec précaution par 10 fois son poids de NO^3H monohydraté fumant ($d = 1,42$), dans un creuset de porcelaine couvert, assez grand et taré. On évapore doucement à sec, puis calcine progressivement au rouge et l'on obtient Sb^2O^4 qu'on pèse ; son poids doit être multiplié par $\frac{P}{p}$ pour avoir le poids correspondant au sulfure total.

Pour des dosages très précis, on doit craindre que le courant d'H^2S n'entraîne un peu de $SbCl^3$ pendant la pr. et l'on doit recevoir H^2S provenant de la sol. dans un vase contenant de l'eau pure où $SbCl^3$ est arrêté et transformé en sulfure.

Si le précipité de Sb^2S^3 est trop faible pour pouvoir être détaché en majeure partie d'un filtre en papier, on peut le recevoir dans un tube à filtre d'amiante taré, qu'on pèse avant et après avoir chauffé comme ci-dessus vers 250° dans un courant de CO^2.

On peut aussi dissoudre le pr. sur le filtre en papier par Am^2S, recueillir le sulfosel dans une capsule de porcelaine tarée, évaporer à sec et transformer comme ci-dessus en Sb^2O^4.

Enfin si l'on a peu de Sb^2S^3 disséminé dans une masse énorme de soufre (cas fréquent après décomposition des sulfosels par HCl dilué), on peut traiter le pr., séparé par décantation de la majeure partie du liq., par HCl concentré, chauffer à 60° pour dissoudre Sb^2S^3 et expulser H^2S ; on étend alors d'eau, filtre pour séparer le soufre et reprécipite Sb par H^2S à froid dans le filtrat convenablement dilué.

306. Dosage volumétrique de l'antimoine.

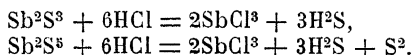
Pour des poids un peu forts d'antimoine on peut faire un dosage au permanganate; pour de très petites qtés le dosage à l'iode est préférable : dans les deux cas, on part du pr. de sulfure obtenu par H^2S.

a) **Dosage au permanganate** (Kessler). — Le principe est le suivant : une sol. HCl antimonieuse et froide est transformée en sol. antimonique par MnO^4K titré versé jusqu'à apparition de la couleur rose, et l'on apprécie la teneur en antimoine par comparaison avec une sol. titrée d'émétique, en opérant exactement de la même façon dans les deux cas.

Le sulfure d'Sb obtenu par pr. (et pouvant contenir un mélange de trisulfure, pentasulfure et soufre) est traité encore humide avec son filtre par 100 cmc. d'HCl pur, dans un grand verre, à une douce chaleur. On ajoute 2 gr. d'a. tartrique en poudre, 5 cmc. d'une sol. saturée d'$HgCl^2$ et un peu d'eau : le mercure précipite entièrement H^2S, on filtre, refroidit, puis étend le filtrat à 1 litre. On prélève par exemple 50 cmc. dans lesquels on verse du caméléon (à $1^{gr},5$ par litre) en s'arrêtant à la première goutte donnant une coloration rose (la coloration disparaît au bout de quelque temps).

On opère ensuite de même sur 50 cmc. d'une sol. de 5 gr. d'émétique pur dissous avec 100 cmc. d'HCl pur et 5 cmc. $HgCl^2$ dans 1 litre ; 1 cmc. de cette sol. correspond à $0^{gr},001826$ d'Sb, et l'on a ainsi la valeur correspondante du caméléon employé.

b) **Dosage par l'iode.** — Le pr. de sulfure qui peut contenir Sb^2S^3 et Sb^2S^5 avec du soufre en excès est traité avec son filtre par HCl dans un petit ballon muni d'un tube à entonnoir et d'un tube à dégagement permettant de recevoir H^2S dégagé dans un volume connu d'une sol. titrée d'iode ; les réactions sont les suivantes :

$$Sb^2S^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2S,$$
$$Sb^2S^5 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2S + S^2.$$

L'H^2S dégagé à raison de 3 mol. d'H^2S pour 1 mol. de Sb réagit sur l'iode à la façon connue, et il suffit de titrer l'iode en excès par l'hypo. pour en déduire Sb par reste.

307. Dosage électrolytique de l'antimoine.

L'antimoine à l'état de sulfure (Hollard) est dissous dans un mélange de 200 cmc. de sulfhydrate de Na (sol. de d = 1,22) et 40 cmc. de KCy destiné à empêcher la pr. de l'étain. On électrolyse avec un courant de 0,1 amp. Le dépôt terminé, on retire la cathode qu'on lave à grande eau, puis à l'eau distillée, enfin à l'alcool, et qu'on sèche et pèse.

L'arsenic gêne et fausse les résultats ; on doit le séparer au préalable.

308. Séparations de l'antimoine.

Par H^2S en liq. HCl, ou par digestion des sulfures avec des sulfures alcalins, on arrive à séparer fac^t l'antimoine de tous les métaux autres

que ceux du groupe de l'étain. On n'a à considérer en général que la séparation d'avec l'As et l'Sn, les autres métaux pouvant donner des sulfosels ayant été généralement séparés au préalable, p. e. par la méthode du chlore sec à chaud s'il s'agit de sulfures complexes (85). On ne s'occupera donc pour le moment que de la séparation de l'antimoine et de l'arsenic.

a) **Séparation de l'antimoine et de l'arsenic.** — On a vu comment on peut apprécier de faibles qtés d'As en présence d'Sb et réciproquement ; on verra également plus loin comment on peut séparer l'As de l'Sb dans un régule d'antimoine arsénifère. Nous allons examiner le cas général où, après séparation des métaux de la famille du Cu, on a Sb et As dans une liq. de sulfosels. La liq. est décomposée à froid par HCl dilué en faible excès qui précipite les sulfures d'As et Sb avec un excès de soufre, et la séparation se fait sur le précipité.

On a proposé beaucoup de méthodes de séparation ; il n'y en a aucune de rigoureusement exacte. Les plus simples sont les suivantes :

1° Si As et Sb sont en qtés comparables, on recueille les sulfures sur filtre taré, on les sèche et pèse ensemble et détache ce que l'on peut du pr. sur lequel on effectue la séparation par HCl concentré étendu de son vol. d'eau et chauffé vers 60° qui dissout le sulfure d'Sb et laisse le sulfure d'As insol. On ajoute à la liq. de l'a. tartrique, puis de l'eau et reçoit sur filtre le sulfure d'As qu'on dose comme d'habitude. L'Sb est reprécipité par H^2S dans le filtrat.

2° S'il y a peu d'As pour beaucoup de Sb, on traite les sulfures humides sur le filtre même par le carbonate d'Am qui dissout le sulfure d'arsenic seul.

3° S'il y a beaucoup d'arsenic et peu d'antimoine, les sulfures secs détachés du filtre taré après pesée. sont transformés en oxydes arsénique et antimonique par NO^3H monohydraté comme on l'a vu plus haut, ou simplement par l'E. R. : on ajoute de l'a. tartrique, étend d'eau, verse un grand excès d'AmCl, puis d'amm. et précipite l'a. arsénique seul par la mixture magnésienne. Dans le filtrat on reprécipite Sb par H^2S en liq. HCl.

4° On peut enfin employer la méthode de A. Carnot, au bisulfite de soude, fondée sur la solubilité du sulfure d'As et l'insolubilité du sulfure d'Sb dans le bisulfite de soude (*Ann. Min.*, (9), **14**, 189; 1898). On en verra une application à la séparation de Sn, As et Sb (316 *c*).

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DE L'ANTIMOINE

309. Essais industriels des minerais d'antimoine.

Dans beaucoup de cas on cherche seulement à connaître la teneur des minerais en antimoine et l'on se contente d'un essai industriel. Les procédés par V. S (fusion en creuset du minerai grillé avec CO^3Na^2 et charbon et, au besoin, fer métallique pour déplacer l'antimoine de la

matte sulfurée) qui étaient seuls usités autrefois, donnent des résultats inférieurs de 10 à 30 p. 100 à la teneur réelle et doivent être abandonnés.

On arrive au contraire assez rapidement à des résultats exacts par des méthodes de V. H. consistant à dissoudre Sb par HCl, à le précipiter ensuite par l'étain et à le peser à l'état métallique (A. Carnot, *C. R.*, **114**, 587; 1892). La marche à suivre diffère suivant que le minerai est sulfuré ou oxydé :

a) ***Minerais sulfurés.*** — On prend 2 à 5 gr. de minerai suivant sa teneur présumée, de façon à opérer sur 1 gr. d'Sb environ; on attaque en petite fiole par 50 à 60 cmc. d'HCl concentré, en chauffant légèrement sans faire bouillir, et quand l'attaque ne fait plus de progrès, on décante sur filtre, puis verse encore HCl concentré, chauffe et décante, etc.... jusqu'à ce que tout le sulfure soit dissous. On ajoute au besoin à la fin une ou deux gouttes d'a. azotique pour compléter l'attaque, et lave la gangue à l'eau pure. Les liq. réunis sont étendus de leur vol. d'eau; on y introduit une lame d'étain et l'on chauffe vers 80° à 90°. La pr. de l'Sb est complète au bout d'1 h. 1/2. On lave par décantation avec HCl étendu, puis verse l'Sb sur filtre taré, lave à l'eau chaude, puis à l'alcool, sèche à 100° et pèse.

b) ***Minerais oxydés.*** — Ils sont souvent très difficiles à attaquer complètement par HCl; on tourne cette difficulté comme il suit. Le minerai (2 à 5 gr.) finement porphyrisé est étalé au fond d'un petit ballon au fond duquel on fait arriver un courant d'H^2S sec pendant qu'on chauffe à 300° au plus le fond du ballon. On agite de temps en temps le minerai qui en 1 h. est entièrement transformé en sulfure sans volatilisation. On laisse refroidir, puis attaque par HCl concentré et termine comme ci-dessus.

S'il y a du fer et du zinc dans le minerai, leur présence ne gêne pas, et ils restent dans la sol. HCl. S'il y a du plomb, une partie reste dans la liq. ou cristallise par refroidissement sous forme de $PbCl^2$, une autre partie se précipite sur l'étain avec l'antimoine. On peut tenir fac^t compte du plomb précipité avec l'antimoine en traitant celui-ci, après pesée, par du polysulfure de sodium en sol., et chauffant vers 50°. Sb se dissout entièrement et il reste un pr. de PbS que l'on recueille sur filtre taré, lave, sèche à 100° et pèse : les 9/10 du poids obtenu représentent assez exactement le poids réel de PbS pur contenu dans le précipité qui s'oxyde un peu à l'air, et finalement on doit retrancher du poids d'antimoine obtenu 70 p. 100 de la surcharge du filtre.

Les résultats de l'essai industriel par cette méthode sont exacts à 0,5 p. 100 près environ.

310. Analyse complète des minerais d'antimoine.

a) **Stibine.** — La stibine contient outre S et Sb, du plomb, du fer, de l'arsenic, quelquefois du cuivre, avec gangue quartzeuse. L'analyse peut se faire comme il suit (Fresenius) :

On attaque dans un ballon 2^{gr},5 de minerai en poudre fine, mélangés à 8 à 10 gr. de ClO^3K, par HCl concentré étendu de son vol. d'eau (verser HCl peu à peu avec précaution). On laisse longtemps l'attaque se faire à froid et on l'achève au B. M. jusqu'à ce que la gangue soit blanche. On ajoute 2^{gr},5 d'a. tartrique, étend d'eau et reçoit sur filtre taré la gangue contenant un peu de soufre inattaqué. Après pesée du filtre séché à 100°, on calcine et, par différence, on a le soufre inattaqué.

Le filtrat est étendu à 250 cmc.

Dans 100 cmc. (1 gr. du minerai) étendu et chauffé vers 70°, on fait passer un courant d'H^2S qui précipite Sb, Pb, Cu, etc....

Dans le filtrat, il reste Fe (Zn, etc...) que l'on dose comme d'habitude (après précipitation par Am^2S pour n'être pas gêné par l'a. tartrique).

Le pr. des sulfures de Sb, Pb, Cu, etc.... est mis en digestion à chaud avec Na^2S qui dissout As et Sb. Dans le résidu on dose Cu et Pb comme d'habitude. Les sulfosels (auxquels on ajoute le filtrat des sulfures de fer et zinc) sont traités par HCl dilué et les sulfures précipités sont mis en digestion avec CO^3Am^2 qui dissout le sulfure d'As avec des traces d'Sb.

L'arsenic est reprécipité par HCl et pesé sous forme d'As^2S^3. S'il paraît contenir un peu d'Sb d'après sa couleur, on le traite par l'E.R. et reprécipite à l'état d'arséniate amm.-magnésien, et le sulfure d'antimoine obtenu par H^2S dans le filtrat est ajouté au sulfure principal qu'on pèse sous forme de Sb^2S^3 ou de Sb^2O^4. Le plus souvent on le dose par différence, si le minerai est assez pur.

Sur 100 autres cmc. on dose SO^3 par $BaCl^2$ après avoir presque saturé HCl par l'amm., et on purifie SO^4Ba obtenu du CO^3Ba qu'il peut contenir, à cause de l'a. tartrique contenu dans la sol. : pour cela, après calcination de SO^4Ba, on le traite par HCl étendu pour dissoudre CO^3Ba provenant du tartrate de baryte entraîné. Au poids du soufre du SO^4Ba purifié et pesé, on ajoute la fraction correspondante du soufre inattaqué et pesé au début.

b) **Analyse d'un minerai oxydé** (Exitèle). — Ce minerai peut contenir Sb^2S^3 avec Sb^2O^3 ; il y a rarement Sb^2O^5. Le minerai s'attaque souvent d'une façon complète par HCl concentré. Dans le cas contraire, on doit procéder pour l'attaque comme dans la méthode d'essai industriel (309 *b*) sur 1 à 2 gr., puis on dissout le minerai dans HCl concentré, et on retombe sur le cas précédent.

Si le minerai contient de la stibine non oxydée, et ne s'attaque pas complètement par HCl additionné de ClO^3K, on ne pourrait doser le soufre que par la méthode de Rivot (83).

311. Analyse de l'antimoine métallique (régule).

Le régule d'antimoine peut contenir comme impuretés : Pb, Cu, Fe, Zn, K, Na, As et S.

Les métaux alcalins proviennent des nitrates ajoutés dans la fusion du régule pour le purifier du soufre. Le dosage le plus important est celui de l'arsenic contenu le plus souvent en faibles proportions et dont le dosage est difficile.

Dosage de l'arsenic (Méthode de O. Ducru, *C. R.*, **127**, 227; 1898). — Le principe consiste à attaquer à chaud un poids assez fort de régule par du chlorure ferrique en sol. HCl.

L'antimoine et l arsenic qu'il contient réduisent $FeCl^3$, en se dissolvant; $AsCl^3$ distille et on le recueille avec une faible qté d'$SbCl^3$ d'où il est alors facile de le séparer exactement.

On prépare le chlorure ferrique en attaquant 800 gr. de pointes de Paris par un mélange de 2 litres d'HCl et 2 litres d'eau. L'attaque terminée, on traite par H^2S, laisse déposer et filtre ; on chasse H^2S par ébullition, peroxyde par un courant de Cl, puis en chasse l'excès par un courant d'air. On complète le vol. à 5 litres avec HCl pur.

On prend 5 gr. de régule grossièrement pulvérisé qu'on place avec 100 cmc. de chlorure ferrique ainsi préparé et 200 cmc. d'HCl pur, dans une cornue tubulée

reliée à un réfrigérant terminé par un tube plongeant dans un flacon gradué, au fond duquel on a mis environ 50 cmc. d'eau ; on chauffe, Sb se dissout rapidement et chaque fois que 100 cmc. ont passé à la distillation, on rajoute dans la cornue, par un tube à entonnoir traversant la tubulure, 100 cmc. d'HCl.

Lorsqu'on a ainsi recueilli 300 cmc., tout l'As a distillé avec un peu d'Sb. On repasse à une seconde distillation le liq. recueilli, additionné de 100 cmc. d'SO^4H^2 concentré, et il suffit cette fois de recueillir à la distillation 150 cmc. pour avoir tout l'As sans Sb.

La dissolution est étendue : As est précipité par H^2S et pesé sur filtre.

Dosage du soufre. — On attaque 5 gr. par NO^3H concentré à l'ébullition, ajoute HCl et concentre pour expulser presque tout NO^3H. On ajoute de l'a. tartrique, étend d'eau, laisse déposer la partie insol., lave par décantation, et dans le filtrat on précipite SO^3 par $BaCl^2$.

Dosage des métaux. — On attaque 5 gr. par l'E. R. très HCl, étend d'eau et traite par H^2S en ajoutant peu à peu de la soude en excès ; As et Sb passent en sol., Cu, Pb, Fe, Zn restent à l'état de sulfures, et on les sépare par les méthodes habituelles.

Les métaux alcalins se dosent sur un poids assez fort, 10 gr., qu'on attaque par NO^3H seul, évapore à sec, maintient à 100° pendant 24 h., et reprend par NO^3H dilué, qui laisse insol. Sb^2O^5 et dissout les métaux alcalins avec une partie des autres métaux. On évapore la sol. à sec, traite par l'a. oxalique et évapore de nouveau à sec la sol. pour transformer les azotates en oxalates : on finit par une calcination au rouge pour n'avoir plus que des carbonates alcalins et des oxydes. On reprend par l'eau qui dissout les carbonates alcalins seuls qu'on transforme en chlorures pour effectuer la séparation de K et Na si c'est nécessaire.

Alliages d'antimoine. — Ils contiennent généralement du plomb et de l'étain (alliages d'imprimerie, métaux antifriction, etc...) et seront examinés avec l'étain.

ÉTAIN

Sn = 119,0

Etat naturel. — On ne connaît qu'un seul minerai d'étain, le bioxyde SnO^2 ou *cassitérite* existant en filons dans les roches granitiques anciennes, dont la désagrégation par les agents atmosphériques donne souvent des arènes stannifères. Les principaux gisements se trouvent dans la presqu'île de Malacca, l'île de Banca, en Angleterre, en Saxe, etc... La cassitérite est fréquemment accompagnée de wolfram et de mispickel, ainsi que de sulfures ou arséniures de cuivre, de Pb, Sb, Zn, etc. ; elle contient quelquefois de la *stannine*, sulfure complexe d'Sn, Cu, Zn et Fe.

312. Propriétés analytiques de l'étain et de ses composés.

Comme métal l'étain se rapproche du plomb par ses propriétés physiques, mais ses propriétés chimiques ainsi que celle de ses composés le rattachent à l'antimoine, au silicium et surtout au titane avec lequel il présente de grandes analogies.

L'étain métallique est blanc d'argent quand il est pur, mat et gri-

sâtre quand il renferme des impuretés; frotté entre les doigts il répand une odeur caractéristique. Il est mou et malléable ; sa texture est cristalline, et quand on le ploie il fait entendre un craquement caractéristique. Sa densité = 7,29; il fond à 232° et se volatilise seulement au rouge blanc.

Dans ses combinaisons, Sn fonctionne tantôt comme divalent dans les composés stanneux ($SnCl^2$, SnO) tantôt comme tétravalent dans les composés stanniques ($SnCl^4$, SnO^2). Chauffé à l'air, il se recouvre d'oxyde blanc SnO^2, mais il est inaltérable à l'air à la temp. ordinaire. L'HCl concentré le dissout à l'état de protochlorure $SnCl^2$ avec dégagement d'H; l'E. R. donne le chlorure $SnCl^4$ ou un mélange de proto- et de bichlorure. L'a. sulfurique ne l'attaque bien que concentré et chaud. H^2S est sans action sur le métal. Les lessives alcalines le dissolvent avec dégagement d'H et formation de stannates alcalins.

L'action de l'a. azotique est assez particulière et joue un rôle important dans l'analyse des alliages de l'étain. L'acide ordinaire étendu d'au moins 2 vol. d'eau dissout l'étain en donnant de l'azotate stanneux; étendu de 1 vol d'eau, il dissout l'étain en donnant de l'azotate stannique. Ces sol. précipitent par H^2S, la première du sulfure stanneux brun SnS, la seconde du sulfure stannique jaune SnS^2; elles sont peu stables, et quand on les chauffe ou les évapore, elles précipitent de l'azotate stannique basique blanc. L'acide quadrihydraté concentré donne immédiatement un pr. blanc d'azotate stannique insol. dans l'a. azotique, sol. dans HCl et dans l'eau, et se dédoublant peu à peu sous l'influence de l'eau ou de la dessiccation en acide stannique et azotate basique, puis finalement en un mélange d'acides stannique SnO^2 et métastannique Sn^5O^{10}. Si l'on évapore à sec le produit de l'attaque de l'étain par un a. azotique de concentration quelconque, il reste un résidu blanc d'oxyde métastannique complètement insol. dans l'a. azotique dilué.

Les seuls composés de l'étain qu'il y ait à envisager en analyse minérale sont les chlorures, les oxydes et les sulfures.

Chlorures d'étain. — L'étain forme deux chlorures $SnCl^2$ et $SnCl^4$ et plusieurs oxychlorures.

Le protochlorure ou *chlorure stanneux*, obtenu par action d'HCl sur le métal et concentration de la liq., est un sel blanc $SnCl^2, 2H^2O$ à réaction acide se déshydratant par la chaleur, fusible et volatil au R. S. Il se dissout sans altération dans l'eau acidulée par HCl, mais l'eau pure le décompose partiellement en oxychlorure blanc insol. et acide libre, à la

façon de $SbCl^3$ mais plus lentement. Il est très avide d'oxygène et par suite très réducteur : ses sol. s'altèrent très rapidement à l'air.

Le *chlorure stannique* anhydre $SnCl^4$, obtenu par l'action de Cl en excès sur le métal, est un liquide bouillant à 120° dont les sol. dans l'eau sont hydrolysées par la dilution encore plus facilement que les sol. de protochlorure, avec dépôt d'oxychlorure stannique. L'a. tartrique empêche ces précipitations comme pour les sels de Sb. Le chlorure stannique obtenu par action de l'E. R. sur le métal a les mêmes propriétés que le chlorure obtenu par action du Cl sur le métal : leurs sol. donnent avec les alcalis un hydrate normal SnO^2, H^2O à fonction acide, sol. dans la potasse et dans HCl, en reconstituant le chlorure normal.

En reprenant par un peu d'HCl le résidu blanc produit dans l'action de NO^3H sur Sn métallique, on obtient une sol. de chlorure de *métastannyle* $Sn^5O^9Cl^2, 4H^2O$ (Engel, *C. R.*, **125**, 464 et 651 ; 1897) très instable, d'où l'eau en excès précipite l'*hydrate métastannique* $Sn^5O^{10}H^2O, 4H^2O$. Ce pr. longtemps lavé donne à son tour l'*hydrate parastannique* $Sn^5O^{10}H^2O, 2H^2O$ qui, dissous dans HCl, donne le chlorure très instable de *parastannyle* $Sn^5O^9Cl^2, 2H^2O$.

Ces propriétés spéciales démontrent la nécessité, dans l'analyse des alliages de l'étain, de l'emploi exclusif de l'a. azotique dilué pour le lavage des résidus de l'évaporation à sec de l'attaque de ces alliages par NO^3H ; même dilué, HCl redissoudrait en partie ces oxydes stanniques.

D'autre part, la volatilité des chlorures d'étain doit faire proscrire la concentration à l'ébullition des sol. HCl d'étain.

Oxydes d'étain. — L'étain forme un *protoxyde* SnO donnant un hydrate normal $Sn(OH)^2$ à fonction surtout basique et un *bioxyde* SnO^2 donnant une série d'hydrates à fonction acide : l'a. stannique SnO^2, H^2O et les deux anhydres incomplets précédemment indiqués : acides méta- et parastannique.

Le protoxyde SnO est très suroxydable et l'on n'a pas à le considérer en analyse.

L'anhydride stannique SnO^2 existe cristallisé ou amorphe. L'oxyde naturel (cassitérite) est cristallisé dans le système quadratique ($d = 6,96$) et isomorphe du rutile. Il est inattaquable par tous les acides, fac^t réduit au rouge par le charbon ou l'H ; transformé au rouge en sulfure par le foie de soufre.

La calcination à l'air de l'étain ou d'un oxyde quelconque donne un bioxyde amorphe jaunâtre qui n'est attaqué que par l'a. sulfurique ou

les bisulfates, en formant des combiaisons peu stables d'où l'eau sépare tout le bioxyde d'étain ; il est fac[t] réduit au rouge par le charbon ou l'H. Par attaque au rouge avec les hydrates alcalins, SnO^2 amorphe donne des *stannates alcalins* entièrement sol. dans l'eau ; avec les carbonates alcalins, la transformation n'est que partielle.

L'hydrate stannique normal SnO^2,H^2O ou SnO^3H^2 se produit par action d'un alcali sur une sol. de $SnCl^4$ normal, ou d'un acide sur un stannate alcalin : c'est un pr. gélatineux blanc, sol. dans les acides HCl et SO^4H^2 et dans les alcalis, avec lesquels il redonne des stannates normaux tels que SnO^3K^2.

Les hydrates méta- et parastannique, dont on a vu plus haut le mode de production, donnent avec KOH des stannates contenant 5 fois moins de base que les stannates normaux. La fusion des méta- et parastannates alcalins avec un excès d'alcalis les transforme en stannates normaux, qui sont par conséquent les seuls que l'on ait à considérer en analyse.

Les sels alcalins des divers acides stanniques sont seuls solubles dans l'eau.

Sulfures d'étain. — Il existe deux sulfures SnS et SnS^2 correspondant aux oxydes ; on n'a à considérer en analyse que ceux que l'on obtient par V. H.

SnS produit par un courant d'H^2S dans le chlorure stanneux en sol. légèrement HCl est un pr. brun plus ou moins foncé, insol. dans l'eau et les acides étendus. HCl concentré le redissout fac[t] même à froid. Il est insol. dans l'amm., très diff[t] sol. dans les monosulfures alcalins incolores, fac[t] sol. dans les polysulfures alcalins jaunes qui le transforment en bisulfure et le dissolvent aussitôt transformé en SnS^2.

Chauffé à l'abri de l'air, SnS précipité (qui est hydraté) devient anhydre ; en laissant accéder l'air, il se change en SO^2 et SnO^2, mais en retenant fac[t] un peu d'SO^3.

SnS^2 se produit sous forme d'un pr. jaune, hydraté, par action d'H^2S sur une sol. peu acide de chlorure stannique ou par action d'un acide dilué sur une sol. de sulfosel. Il forme fac[t] des sol. colloïdales et sa précipitation par H^2S est souvent longue à se produire ; un excès d'a. oxalique empêche la précipitation de SnS^2 (mais pas celle de SnS). Il est insol. dans l'eau, diff[t] sol. dans l'amm., insol. dans le bisulfite de K ; il se dissout fac[t] dans la potasse, les sulfures alcalins même incolores, et dans HCl concentré. Les acides dilués le reprécipitent de ses sulfosels.

L'étain forme des sels de protoxyde d'étain ou *stanneux* et des sels de bioxyde ou sels *stanniques*, mais en analyse minérale ces sels se réduisent en pratique aux chlorures stanneux et stanniques : quant aux stannates alcalins, on les ramène au cas du chlorure stannique, en sol. acide, en les sursaturant par HCl.

a) **Caractères distinctifs des sels stanneux.** — Les sels stanneux sont incolores et doués de propriétés réductrices énergiques. Leurs sol. très diluées précipitent à la longue des sels basiques ; l'a. tartrique empêche cette précipitation.

H^2S. — Pr. brun foncé, insol. à froid dans les acides étendus, sol. dans HCl concentré, et dans les polysulfures alcalins ; reprécipité en jaune par HCl du sulfosel.

Am^2S. — Même pr. brun, sol. dans un excès de R. polysulfuré.

KOH. — Pr. blanc, sol. dans un excès de R., reprécipité à chaud de ses solutions alcalines sous forme d'oxyde anhydre cristallin brun ou noir.

Ammoniaque. — Pr. blanc d'hydrate stanneux insol. dans un excès de R., brunissant à l'ébullition (oxyde anhydre).

CO^3Na^2. — Pr. blanc d'hydrate, insol. dans un excès de R.

Chlorure d'or. — A la longue au contact de l'air, immédiatement par addition d'une goutte d'NO^3H, coloration ou pr. brun plus ou moins violacé (pourpre de Cassius).

MnO^4K. — Décoloration immédiate.

$FeCl^3$. — En présence de ferricyanure de K, pr. bleu par suite de la réduction du ferri- en ferrocyanure par le sel stanneux.

A. oxalique. — Pr. blanc d'oxalate stanneux en sol. neutre ou faiblement acide (différence avec les sels stanniques).

Métaux. — En sol. acide, le zinc précipite l'étain sous forme d'une masse grise spongieuse, quelquefois cristalline ; le Cd agit de même, plus lentement, et le pr. est blanc, cristallin. Si la réaction se fait en capsule de Pt, il ne se forme pas d'enduit noir sur celle-ci (différence avec l'Sb).

Le fer ne précipite pas l'étain de ses solutions acides.

b) **Caractères distinctifs des sels stanniques.** — Les sels stanniques sont incolores, leurs solutions sont acides au tournesol et précipitent par l'eau en grand excès, surtout à l'ébullition.

Les sol. de chlorure stannique normal et de chlorure de métastannyle se distinguent en ce que l'hydrate obtenu par les alcalis est sol. dans NO^3H avec le chlorure normal, insol. avec le chlorure de métastannyle.

Les réactions suivantes sont données indistinctement par les deux catégories de chlorures :

H^2S. — En sol. légèrement acide, pr. d'abord blanc (chloro-sulfure) devenant bientôt jaune par un excès d'H^2S (SnS^2 hydraté) ; la pr. est favorisée par la chaleur. Le pr. est sol. dans les alcalis et les sulfures alcalins, faiblement sol. dans NH^3, presque insol. dans CO^3Am^2 ; tout à fait insol. dans le bisulfite de K (différence avec l'As) ; sol. dans HCl concentré, surtout à chaud, dans l'a. oxalique concentré, et l'E. R. ; transformé par NO^3H en a. métastannique.

Am^2S. — Même pr., sol. dans un excès de R.

$S^2O^3Na^2$. — A chaud, pr. jaune de SnS^2 en sol. acide, rien en présence d'a. oxalique en excès.

SO^4Na^2. — En sol. peu acide, il se produit à l'ébullition un pr. complet d'hydrate stannique par suite de l'hydrolyse totale du sulfate stannique formé par double décomposition. La même pr. peut être obtenue avec l'azotate d'Am en excès.

Métaux. — Même action que sur les sels stanneux.

Chalumeau. — Les composés stanneux et stanniques donnent les mêmes réactions : au F. R. sur charbon avec CO^3Na^2, on obtient des grains métalliques blancs sans fumées, ni auréoles : au F. O., avec le borax ou le sel de phosphore on a des perles incolores ou laiteuses, bien fondues ; au F. R., des perles incolores.

DOSAGE DE L'ÉTAIN

L'étain peut être dosé pondéralement, volumétriquement ou électrolytiquement.

313. Dosage pondéral de l'étain.

L'étain peut être dosé soit sous forme d'étain métallique, soit sous forme de bioxyde d'étain SnO^2.

100 p. de SnO^2 correspondent à 78,81 p. 100 d'étain.

La pesée sous forme d'étain métallique n'est généralement pas d'une

très grande exactitude : on ne l'emploie que pour les essais industriels où l'on a obtenu l'étain des minerais sous forme métallique, soit par V. S. au moyen de fusions réductrices, soit par V. H. en précipitant l'étain d'une sol. HCl par le zinc ou le cadmium.

Pour les analyses ordinaires, on amène l'étain à l'état de bioxyde SnO^2, soit en partant du métal ou d'un alliage que l'on traite par l'a. azotique, soit en le précipitant d'une sol. stannique par le sulfate de Na ou l'azotate d'Am, soit enfin en le précipitant d'une sol. stanneuse ou stannique par H^2S et transformant le sulfure obtenu en SnO^2 par grillage.

a) **Traitement de l'étain métallique par l'acide azotique**. — Cette méthode s'emploie de préférence pour l'analyse des alliages dont les métaux donnent par l'attaque à l'a. azotique des azotates solubles (bronze p. e.).

Le métal est attaqué par l'a. azotique au demi ($d = 1,20$) dans un ballon fermé par un verre de montre si l'attaque doit être très vive, ou dans une capsule recouverte d'un entonnoir renversé dans le cas contraire. Lorsque toute réaction vive a cessé, on évapore lentement au B. M. *presque* à siccité ; si l'on a dû faire l'attaque dans un ballon, on doit faire tout passer dans une capsule de porcelaine avec de l'eau pour procéder à cette évaporation qui a pour but d'insolubiliser complètement l'a. métastannique formé. On ajoute alors de l'eau chaude dans la capsule, écrase bien les grumeaux d'a. métastannique avec une baguette de verre, maintient 1 à 2 h. à près de 100°, lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau bouillante et achève le lavage sur filtre. On calcine le filtre à part et chauffe le pr. et les cendres jusqu'au rouge très vif pour obtenir SnO^2 pur, dans une capsule de porcelaine tarée, ou dans une capsule de platine si l'on opère en atmosphère bien oxydante. Si la masse est grise (étain réduit par le papier du filtre) on humecte par NO^3H et recalcine. La déshydratation complète de l'a. métastannique exige une temp. très élevée. Si l'on avait à craindre la présence d'un peu d'a. sulfurique dans le pr., il faudrait favoriser son départ par le carbonate d'ammoniaque comme pour l'a. titanique.

S'il y avait du phosphore dans le métal, il resterait à l'état de phosphate stannique dans le résidu de l'attaque par NO^3H.

b) **Précipitation à l'état d'hydrate stannique par hydrolyse**. — Cette méthode basée sur la forte hydrolyse des sulfate ou azotate stanniques est applicable à une sol. contenant Sn à l'état stannique sans acides fixes, ni peroxyde de fer, et sans substances organiques.

Si la sol. peut contenir de l'étain à l'état de protoxyde, il faut commencer par peroxyder la sol. au moyen de Cl ou de ClO^3K avec HCl libre. On neutralise la sol., qui est forcément acide, par NH^3 jusqu'à pr. permanent, redissout exactement le précipité par HCl, ajouté goutte à goutte sans excès, puis on verse un assez grand excès d'une sol. saturée d'NO^3Am, ou de SO^4Na^2, et l'on fait bouillir assez longtemps : tout l'étain se précipite sous forme de bioxyde hydraté. S'il y avait du fer, il serait partiellement entraîné dans le pr. On décante le liquide clair et s'assure par une nouvelle ébullition que la pr. est complète ; on lave au moins trois fois par décantation à l'eau bouillante, puis sur filtre, et on achève la calcination comme ci-dessus.

c) **Précipitation à l'état de sulfure.** — La précipitation à l'état de sulfure est la méthode la plus générale parce qu'elle se prête le mieux aux séparations usuelles, soit par la précipitation elle-même, soit par digestion ultérieure des sulfures avec les sulfures alcalins.

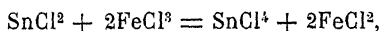
Il est indifférent que l'étain soit contenu dans la solution à l'état stanneux ou stannique ; la sol. doit être aussi peu acide que possible et assez étendue. On fait arriver dans la sol. froide le courant d'H^2S qu'on maintient pendant une 1/2 h., et l'on obtient le pr. de sulfures d'étain variant du jaune au brun suivant l'état d'oxydation. On abandonne dans un endroit chaud la liq. saturée d'H^2S et au bout de 1/2 h. à 1 h., on lave par décantation sur filtre, avec une sol. de NO^3Am, qui empêche le SnS^2 de donner des sol. colloïdales et de traverser le filtre. Le filtre est brûlé à part, ses cendres réunies au pr. sont placées dans un creuset en porcelaine taré et couvert que l'on chauffe très lentement : il se produit souvent pendant la déshydratation du SnS^2 des projections qui entraîneraient des pertes en creuset ouvert. On ôte alors le couvercle et chauffe *très modérément* au contact de l'air, sans quoi on aurait des pertes par volatilisation du sulfure d'Sn. Quand toute odeur de SO^2 a disparu, on chauffe très fortement pour achever de transformer toute la masse en SnO^2, laisse un peu refroidir, met un morceau de carbonate d'Am dans le creuset pour favoriser le départ de SO^3 formé, et calcine de nouveau au R. V. On pèse et recommence le traitement au carbonate d'Am jusqu'à poids constant.

Si l'on a l'étain dans une sol. de sulfosel, on décompose celui-ci par HCl étendu et traite le pr. de SnS^2 mélangé de soufre exactement comme ci-dessus.

314. Dosage volumétrique de l'étain.

Les différentes méthodes que l'on a proposées sont généralement basées sur les actions réductrices des sol. d'étain amenées entièrement à l'état stanneux : elles ne peuvent par suite être employées d'une façon pratique que pour des sol. obtenues en dissolvant dans HCl l'étain métallique précipité au préalable par un métal.

Ces méthodes exigent que l'on opère à l'abri du contact de l'air à cause de l'avidité des sels stanneux pour l'oxygène. La méthode qui paraît donner les résultats les plus précis consiste à faire agir d'abord le sel stanneux acide (ou l'étain métallique avec HCl en excès) sur du perchlorure de fer pur bien exempt de protochlorure ; $SnCl^2$ transforme une qté correspondante de $FeCl^3$ en $FeCl^2$, d'après l'équation :

$$SnCl^2 + 2FeCl^3 = SnCl^4 + 2FeCl^2,$$

et l'on n'a plus qu'à titrer à *froid* par le caméléon (209) le sel ferreux produit; celui-ci est beaucoup moins oxydable à l'air que $SnCl^2$, en sorte que le titrage au caméléon peut se faire comme dans la méthode de Reinhardt sans précautions particulières contre l'accès de l'air : c'est seulement la première phase de l'opération (dissol. à chaud de l'éponge d'étain dans HCl doucement chauffé) qui doit être faite dans un courant de CO^2. Pour obtenir des résultats précis, le mieux est d'opérer par comparaison avec un poids connu d'étain traité exactement de la même manière.

315. Dosage électrolytique de l'étain.

L'électrolyse en bain d'oxalate double d'Sn et Am, indiquée par Classen, donne un beau dépôt d'étain, mais la liq. devient rapidement

alcaline et il se précipite au bout de peu de temps de l'oxyde : aussi est-il préférable d'opérer en sol. HCl de $SnCl^4$ additionnée d'oxalate d'Am (Hollard).

L'étain obtenu à l'état de chlorure ou de sulfate stannique desséché est repris par 30 cmc. d'HCl et de l'eau; on y dissout 30 gr. d'oxalate d'Am, étend à 300 cmc., chauffe à 50° et électrolyse avec un courant de 1 amp. ; on lave à circuit fermé. Si l'on a un pr. de sulfure d'Sn, on le dissout dans Am^2S jaune, évapore à sec au B. M., attaque ensuite par une sol. de 10 gr. de ClO^3K et HCl en excès ajouté peu à peu. On évapore de nouveau à sec, reprend par 30 cmc. d'HCl et de l'eau et l'on continue comme ci-dessus.

L'arsenic reste dans le bain et ne gêne pas; Sb gêne et doit être séparé au préalable par V. H.

316. Séparations de l'étain.

a) **Méthodes générales**. — Par H^2S en sol. HCl, chauffée au besoin, on sépare fac[t] l'étain des métaux alcalins, alcalino-terreux, terreux et du groupe de fer qui ne précipitent pas.

Par digestion des pr. de sulfures avec une sol. de sulfure d'Am (ou de Na s'il y a Cu en présence), on sépare ensuite le sulfure d'Sn des métaux du groupe du cuivre qui restent insol. tandis que le sulfure d'Sn forme un sulfosel sol. La même méthode peut être employée par V. S. en faisant fondre au rouge, en creuset de porcelaine, les matières réduites en poudre fine avec 3 p. de CO^3Na^2 et 3 p. de soufre; en reprenant par l'eau, on met en sol. seulement les métaux du groupe de l'étain avec les corps susceptibles de donner des sulfosels sol. : As, Mo, etc.

b) **Méthodes spéciales**. — Dans le cas d'alliages, on peut :

1° Soit séparer l'étain des métaux donnant des chlorures fixes, en chauffant l'alliage dans un courant de chlore sec qui volatilise l'étain ;

2° Soit traiter l'alliage réduit en poudre aussi fine que possible par l'a. azotique de d = 1,20, exactement comme pour le dosage de l'étain, de façon à obtenir celui-ci à l'état d'a. métastannique insol. dans l'a. azotique dilué qui permet d'enlever les azotates sol. par lavages répétés du résidu.

On peut séparer ainsi l'étain d'une façon exacte de tous les métaux avec lesquels on l'allie, sauf Fe et Bi qui restent en forte proportion, Sb qui reste en presque totalité, Cu et Pb dont il reste des traces avec l'oxyde d'étain. As^2O^5 et P^2O^5 restent entièrement avec SnO^2. Par une fusion avec $CO^3Na^2 + S$ et reprise par l'eau, on peut purifier le SnO^2 ainsi obtenu de Fe, Bi, Cu et Pb qui ne forment pas de sulfosels.

3° On peut aussi se servir de la pr. de l'étain sous forme d'hydrate stannique par ébullition prolongée d'une sol. stannique additionnée d'azotate d'Am en excès pour séparer l'étain des métaux suivants : Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Cu et Ag.

L'alliage est attaqué par l'a. azotique, on évapore presque à sec, reprend par HCl concentré, laisse en digestion à froid pendant une 1/2 h., étend de beaucoup d'eau, sature presque par l'amm. l'excès d'HCl et additionne d'NO^3Am la sol. diluée de $SnCl^4$ qui est ensuite soumise à une ébullition prolongée : l'hydrate stannique précipite seul.

S'il y a du fer, il est précipité en partie avec l'étain à cause de l'hydrolyse du chlorure ferrique à chaud; l'a. phosphorique précipite en tout ou en partie avec l'étain.

4° Lorsqu'on a précipité Sn par H^2S avec des métaux tels que Ni, Co, Cu, Cd dont les azotates sont sol. et les oxydes fact redissous par l'a. azotique même après calcination, on peut éviter la séparation par le sulfosel, en reprenant par l'a. azotique le pr. des sulfures qui, même si la précipitation a eu lieu en liq. acide, contiennent du Ni et du Co entraîné. On évapore à sec en capsule de porcelaine, chauffe au R. S. et reprend par NO^3H étendu : l'étain reste seul insol. à l'état de sulfate basique qu'on calcine à très haute temp. avec les précautions nécessaires pour expulser SO^3.

c) **Séparation de l'étain d'avec l'antimoine et l'arsenic.** — Aucune des méthodes précédentes ne permet de séparer ces trois éléments qui se rencontrent fréquemment ensemble dans les alliages et se suivent à cause de la similitude de leurs propriétés analytiques.

1° Étain et antimoine. — Plusieurs méthodes peuvent être employées suivant le degré de précision que l'on veut obtenir :

Séparation par le zinc et l'étain. — Cette méthode due à Gay-Lussac est expéditive, mais pas très exacte. La sol. HCl des deux métaux est divisée en deux parties égales : dans l'une on précipite les deux métaux par une lame de zinc pur, lave le pr. rapidement à l'eau chaude acidulée par HCl, puis à l'alcool et à l'éther, sèche à 100° et pèse. Dans l'autre, additionnée d'HCl et chauffée, on précipite Sb seul par une baguette d'étain et on le pèse de même : on a l'étain par différence. La cause d'erreur vient de ce que l'Sb métallique se redissout légèrement dans HCl, surtout au contact de l'air.

Par le fer. — Dans la sol. HCl des deux métaux, on ajoute du fer pur à l'ébullition tant qu'il s'en dissout (fer en lame ou en fil). Sb est entièrement précipité et l'étain reste en sol., la liq. étant acide; on décante le liq. dans lequel on s'assure qu'il n'y a plus d'Sb par nouvelle addition de fer. On lave l'Sb à l'eau HCl, à l'alcool, puis à l'éther, sèche à 100° et pèse : si le fer se dissout dans HCl sans résidu, le dosage d'Sb est très exact, mais ce n'est guère qu'avec du fer réduit par H qu'on a un métal sol. dans les acides sans résidu. Dans la sol. acide contenant Sn avec Fe en excès, on précipite Sn par H^2S.

Par l'hyposulfite de soude en liqueur oxalique (A. Carnot, *Ann. Min.*, (9), **14**. 185; 1898. — La sol. HCl des deux métaux est presque neutralisée par l'amm. puis additionnée d'a. oxalique (2 gr. environ) puis d'amm. presque à suturation ; s'il se fait un pr., on le redissout par un petit excès d'a. oxalique. On étend à 300 cmc. environ, verse 3 à 5 cmc. d'HCl, chauffe à l'ébullition et ajoute goutte à goutte de l'hypo. : Sb précipite seul, l'a. oxalique maintenant l'Sn en solution. On laisse reposer; le pr. se rassemble, et l'on s'assure que la pr. est complète de la façon suivante. On reverse de l'hypo. goutte à goutte jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de soufre; HCl est par suite entièrement saturé. On rajoute alors HCl jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de pr. de soufre; alors il n'y a plus d'hypo. en excès et la liq. est très légèrement HCl. On rajoute encore de l'hypo., puis HCl, et ainsi de suite, alternativement, jusqu'à ce qu'on n'ait plus que des pr. tout à fait blancs de soufre, en terminant sur une liq. HCl : tout Sb est alors précipité, la liq. ne contenant plus d'excès ni d'HCl, ni d'hypo.

On recueille le sulfure d'Sb mélangé de soufre sur filtre ; le filtrat encore chaud

est précipité par NH^3, on redissout le pr. par Am^2S, et le sulfosel est décomposé par l'a. acétique qui précipite SnS^2 mélangé de soufre, l'a. oxalique neutralisé par l'amm. n'ayant plus d'action sur le sulfure d'étain.

Le pr. d'Sb qui est Sb^2S^3 mêlé de soufre est transformé en Sb^2O^4 ou dosé volumétriquement; ou encore redissous par HCl et reprécipité par H^2S à l'état de Sb^2S^3 sans soufre libre. Le précipité de $SnS^2 + S$ est grillé et pesé à l'état de SnO^2.

Cette méthode donne une séparation tout à fait complète des deux métaux.

Par électrolyse (Hollard). — Les sulfures d'Sb et Sn sont dissous dans le mélange de NaSH et KCy indiqué pour la précipitation d'Sb (307), et l'on électrolyse comme il a été déjà dit : Sb précipite seul. Le bain ne contenant plus que Sn à l'état de sulfosel avec KCy est traité par SO^4H^2 qui précipite SnS^2 avec du soufre; ce pr. lavé est dissous dans Am^2S, puis traité et électrolysé comme on l'a vu plus haut (315).

2° ***Étain et arsenic.*** — On a rarement ces deux éléments seuls sans antimoine. Les procédés de séparation sont d'ailleurs les mêmes que pour Sb et As : on peut employer l'action sur les sulfures, soit d'HCl concentré qui dissout à chaud le sulfure d'étain seul, soit des bisulfites alcalins qui à chaud dissolvent le sulfure d'arsenic seul à l'état d'arsénite alcalin (Bunsen).

3° ***Étain, antimoine, arsenic.*** — Les minerais d'étain ne renferment généralement pas Sb et As, mais l'antimoine étant fréquemment associé à l'As, on a au contraire fréquemment à faire la séparation de ces trois éléments dans les alliages d'étain et d'Sb où l'As se rencontre fréquemment en faible proportion.

Si l'on part de l'alliage, on peut opérer comme pour le dosage de l'As dans l'Sb par distillation en présence de $FeCl^3$ (311) et rechercher ensuite Sn et Sb dans le liquide restant.

Si l'on a en sol. Sn, Sb et As avec d'autres métaux tels que Pb, Zn, Cu, Fe, etc..., on commence par les isoler à l'état de sulfosels par un sulfure alcalin en liq. alcaline, décompose les sulfosels par HCl, et l'on met finalement Sn, Sb et As en sol. par redissolution des sulfures dans l'E. R.

La séparation peut alors se faire par la méthode précédente des *oxalates* et de l'*hyposulfite* en présence d'SO^2 pour maintenir As en sol. (A. Carnot, *Ann. Min.*, (9), **14**, 191; 1898). A la sol. acide on ajoute 4 ou 5 gr. d'oxalate d'Am puis NH^3 presque à neutralisation (aller jusqu'à trouble persistant puis redissoudre par HCl goutte à goutte), ensuite SO^2 ou du bisulfite de soude, destiné à maintenir l'As en sol., enfin 2 cmc. d'HCl concentré dilué dans un peu d'eau.

On porte le liq. à l'ébullition et l'on y verse par petites portions de l'hyposulfite de Na en s'arrêtant dès que la décomposition de l'hypo. par HCl ne donne plus qu'un trouble blanc de soufre : le pr. recueilli sur filtre contient tout l'Sb.

Dans le filtrat, on verse HCl pour détruire l'hypo. en excès et chauffe à 100° jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur de SO^2; on filtre pour séparer le soufre déposé, et traite le liq. chaud par un courant rapide d'H^2S : l'As précipite seul à l'état d'As^2S^3 et est recueilli sur filtre, l'étain étant maintenu en sol. par l'a. oxalique en excès.

Le liquide est alors additionné d'un fort excès d'acétate d'Am qui le rend seulement acétique, on recommence le traitement de la liq. par H^2S pendant son refroidissement et l'on précipite ainsi tout l'étain.

ANALYSE DES MINERAIS ET PRODUITS D'ART DE L'ÉTAIN

317. Essais industriels des minerais d'étain.

Dans les essais industriels, on se contente de déterminer la teneur en étain des minerais, qui se réduisent en pratique à la cassitérite. On peut opérer par voie sèche ou par voie mixte.

a) **Essais par voie sèche.** — Si le minerai n'est pas siliceux et est assez riche (50 p. 100 d'Sn au moins), on peut opérer comme il suit.

On fond un poids assez fort de minerai (30 gr. au moins) avec le cinquième de son poids d'anthracite pulvérisé, et une quantité égale de borax en creuset de plombagine. On chauffe graduellement au four à cuve jusqu'au rouge vif et coule dans une lingotière en fonte rectangulaire. (Si l'on opère sur un poids d'une centaine de grammes dans un grand creuset de plombagine, il est bon de rassembler le métal en agitant le bain avec une tige de fer et de réchauffer encore 10 min. au R. V. avant de couler.)

On sépare le lingot d'étain de la scorie qu'on broie; la poudre obtenue est passée d'abord au tamis sur lequel restent la plupart des grenailles métalliques aplaties par le broyage; on lévige ensuite la poudre qui a traversé le tamis, et on recueille encore quelques parcelles métalliques : le poids total du métal, des grenailles et des parcelles rapporté au poids du minerai donne le rendement industriel, très inférieur à la teneur réelle ; la perte est d'environ 13 p. 100 du métal pour les minerais très riches, de 20 p. 100 pour les minerais à 60 p. 100 d'étain et de 30 p. 100 pour les minerais à 50 p. 100 (Rivot).

En refondant le métal à basse temp. dans une cuiller de fer, et le coulant dans une cavité allongée pratiquée dans une plaque de marbre, on peut, d'après l'aspect de la baguette métallique obtenue, se rendre compte de la pureté du métal. Si le métal est assez pur, la baguette est d'un blanc argenté et doit pouvoir se plier plusieurs fois dans les deux sens sans se rompre, en faisant entendre le *cri* de l'étain. Un aspect grisâtre dénote la présence de l'As ; le tungstène rend le métal cassant. Une apparence cristallisée ou glacée indique la présence de Cu, Zn, Pb, Sb, Fe, etc.

Il est nécessaire d'opérer toujours dans les mêmes conditions pour que les essais soient comparables.

Si le minerai est siliceux, le charbon ne réduit pas complètement SnO^2 ; il faut alors opérer en présence d'oxyde de fer qui scorifie la silice, mais on obtient alors un alliage d'étain et de fer dans lequel on doit faire l'analyse de l'étain par V. H. (comme ci-après). On peut employer comme mélange : 40 gr. de minerai pulvérisé, 20 gr. de Fe^2O^3 ou d'oxyde des battitures et 10 gr. de charbon de bois, que l'on fond en creuset de terre muni de son couvercle, d'abord une 1/2 h. au R. S., puis une 1/2 h. au rouge blanc. On laisse ensuite refroidir complètement, casse le creuset, nettoie et pèse le bouton métallique, puis y dose l'étain par V. H.

On peut obtenir par V. S. des résultats beaucoup plus précis par fusion avec KCy impur du commerce qui contient CO^3Na^2 agissant comme fondant sur la silice, et fournit ainsi des résultats assez précis même avec les minerais siliceux. On place au fond d'un creuset de porcelaine une couche de KCy en poudre de 25 mm. d'épaisseur, puis 10 gr. de minerai en poudre très fine mélangés intimement avec 5 gr. de cyanure, et recouvre avec le cyanure ayant servi à nettoyer le mortier. On chauffe au R. S. et maintient le cyanure en fusion tranquille pendant 1/4 d'h., retire du feu, donne de petites secousses au creuset pour rassembler l'étain en un seul culot métallique, puis laisse refroidir. On casse le creuset, retire le culot,

lave la scorie pour retirer au besoin les grains métalliques et pèse le tout ; avec une certaine habitude on a un rendement exact à 0,5 p. 100 près, pour des minerais riches.

b) **Essai par voie mixte.** — On commence par réduire le minerai par le charbon, de façon à obtenir l'étain métallique. Le résidu est repris par l'HCl qui dissout l'Sn et on dose celui-ci dans la liq. par l'un des procédés précédemment décrits. On peut aussi attaquer par V. S. au moyen de sulfures alcalins pour mettre ensuite l'étain en sol. de sulfosel et terminer par un dosage de V. H.

1° Réduction par le charbon. — Le minerai en poudre très fine est mélangé intimement avec un fort excès de charbon de bois, puis placé dans un creuset de terre, recouvert de poussière de charbon et chauffé 1 h. au rouge très vif dans le creuset muni de son couvercle. On laisse refroidir complètement et verse le contenu, qui est resté pulvérulent à cause de l'excès de charbon, dans une grande capsule de porcelaine. On humecte d'eau et traite par HCl, filtre, et lave le résidu pour enlever le $SnCl^2$ produit. On recherche le tungstène qualit. en évaporant le liq. dans une capsule de porcelaine : on voit apparaître sur le bord du liq. un liséré bleu dû à un oxyde inférieur de tungstène. Cet essai fait, on précipite l'étain par une tige de zinc dans la liq. assez HCl (il faut au moins 1/5 d'HCl libre). L'éponge cristalline d'étain métallique obtenue est lavée, et fondue sous KCy en un culot qu'on pèse.

2° Transformation en sulfosel. — Elle convient mieux que les méthodes précédentes aux minerais très impurs ou aux minerais contenant du sulfure d'étain (stannine). Le minerai en poudre fine est d'abord épuisé par l'E. R. puis fondu au rouge en creuset de porcelaine fermé avec 3 p. de CO^3Na^2 et 3 p. de soufre, ou plus simplement avec 8 p. d'hypo. desséché. La masse refroidie est épuisée par de l'eau bouillante en petite qté. On décompose le sulfosel par HCl dilué, puis SnS^2 est redissous par HCl brômé; la sol. presque saturée par NH^3, puis additionnée de 25 gr. d'azotate d'Am est portée à l'ébullition pendant un certain temps pour précipiter l'hydrate stannique qui est calciné et pesé sous forme de SnO^2 pur (le traitement préalable à l'E. R, ayant enlevé les corps susceptibles de précipiter par cette ébullition prolongée). Certaines variétés de cassitérite, très compactes, sont très diff^t transformées en sulfure par cette fusion.

318. Analyse complète des minerais d'étain.

a) **Cassitérite pure.** — Les cassitérites pures contiennent seulement un peu de quartz et de sesquioxyde de fer (à peine quelques centièmes en tout). Leur attaque par l'hydrogène pur est très longue à obtenir complètement, l'étain recouvrant les grains d'un enduit métallique fondu que l'hydrogène traverse très lentement. On n'arrive à faire une attaque complète en quelques heures qu'en mélangeant le minerai avec son poids de quartz pulvérisé pur, qui divise la matière et facilite l'accès de l'hydrogène.

On traite 2 gr. de minerai porphyrisé mélangé de 2 gr. de quartz en poudre, exactement pesés, par un courant d'H sec dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube de porcelaine. On chauffe progressivement jusqu'au R. S. que l'on

maintient pendant 1 h. 1/2 environ, pour obtenir une réduction complète sans fusion, puis on termine en chauffant au R. V. pendant 1/4 d'h., pour éviter que le fer et l'étain réduits ne soient pyrophoriques ; on laisse refroidir dans le courant d'H. et pèse la nacelle dont la perte de poids représente la qté d'oxygène enlevée par la réduction : si le minerai est pur, cette perte de poids permet de calculer assez exactement SnO^2.

On reprend le résidu par HCl concentré qui laisse le quartz seul insol. ; son poids, déduction faite des 2 gr. de quartz ajoutés, représente la gangue insol. Dans la sol. HCl, on précipite l'étain par H^2S, filtre et dose le fer dans la liq. après expulsion d'H^2S et peroxydation.

b) **Cassitérite impure**. — Un tel minerai contient outre SnO^2, Fe^2O^3 et le quartz : du mispickel, de la chalcopyrite, du wolfram et du fer titané ; voici un exemple d'analyse de cassitérite impure (Beringer) :

SnO^2	79,0
Fe^2O^3	13,4
Quartz	2,6
WO^3	1,8
TiO^2	0,8
CuO	0,9
S	0,4
As	0,3
Total	99,2

L'analyse se fait comme il suit :

2 gr. de minerai porphyrisé sont traités par l'E. R. étendue de son vol. d'eau : on dissout seulement ainsi la pyrite et le mispickel. La sol. filtrée contient donc Cu, Fe, As, SO^3, et on l'analyse comme un cuivre gris (275 *c*).

Le résidu lavé, calciné et pesé contient SnO^2, WO^3 et le fer titané qui ont résisté à la première attaque. On le réduit par un courant d'H comme précédemment, mais sans addition préalable de quartz, inutile pour les minerais impurs ; on chauffe pendant 2 h. au R. S, puis 1/2 h. au R. V. Le résidu est traité dans une capsule par HCl étendu, additionné de quelques gouttes d'NO^3H, qui dissout seulement l'Sn et le Fe (provenant du wolfram et du fer titané) et laisse insol. WO^3 et TiO^2 avec le quartz. On dose l'Sn et le Fe dans la sol. HCl comme précédemment.

Le résidu est traité à chaud par l'E. R. concentrée pendant plusieurs h. pour attaquer le wolfram : on décante l'E. R. qui enlève encore un peu de fer et de Mn qu'on rajoute au fer principal de l'opération précédente. Le résidu est traité par l'amm. qui dissout l'a. tungstique et laisse insol. le quartz et l'a. titanique, qu'on sépare par fusion au bisulfate de K.

Pour des dosages précis du S et de l'As, on peut traiter un poids beaucoup plus fort (5 à 10 gr.) par l'E. R. étendue et les rechercher dans la solution.

c) **Analyse des stannines**. — La méthode par réduction au moyen de l'hydrogène au rouge n'est pas applicable aux minerais contenant du sulfure d'Sn ; dans ce cas, on traite le minerai exactement comme pour l'essai industriel (317 *b* 2°) en faisant une analyse complète de la sol. dans l'E. R., et des sulfures insol. dans Na^2S.

319. Analyse de l'étain et de ses alliages.

L'étain entre dans un grand nombre d'alliages : le bronze, la soudure de plombier, les alliages employés en imprimerie, les métaux antifriction, etc... L'analyse du bronze a déjà été examinée à propos du cuivre avec lequel Sn est allié à peu près seul avec un peu de Zn et de Pb dans les bronzes industriels; les autres alliages contiennent fréquemment de l'Sb et leur analyse présente par suite plus de difficultés.

a) **Étain marchand.** — Les étains de Banca sont en général purs et contiennent souvent moins de un millième de corps étrangers; les étains d'autres provenances contiennent fréquemment de 4 à 6 p. 100 d'impuretés composées surtout de Pb, Fe, Cu, Sb, As et quelquefois de Bi, W, Mo, Zn, Ni, Cr, etc.; en outre, les étains insuffisamment raffinés contiennent du protoxyde d'étain.

L'analyse se fait comme il suit : on attaque 5 gr. de métal en poudre fine par NO^3H, évapore à sec et fond le résultat de l'attaque avec 5 gr. de CO^3Na^2 et 5 gr. de soufre dans un creuset de porcelaine. On reprend la masse par l'eau qui laisse insol. les sulfures de Pb, Cu, Fe, Bi, Zn, etc... et donne une liq. de sulfosels d'Sn, Sb, As (Mo, s'il y en a, se reconnaît à la couleur foncée du sulfosel). Liq. et pr. sont analysés par les méthodes habituelles; l'étain est généralement dosé par différence.

Le protoxyde se détermine en dissolvant un poids assez fort de métal (10 à 20 gr.) dans du perchlorure de fer neutre en grand excès, à une temp. tiède (30°) : SnO reste comme résidu.

b) **Soudure de plombier.** — Elle est formée en général de 2/3 de Pb et 1/3 d'étain, avec les impuretés apportées par chacun de ces métaux. L'analyse peut se faire comme il suit (Frésénius) :

1^{gr},5 d'alliage divisé sont attaqués par l'a. azotique de $d = 1,20$, on évapore presque à sec et sépare par filtration l'hydrate métastannique qui retient un peu de Pb. La liq. filtrée est additionnée d'a. sulfurique, concentrée jusqu'à fumées blanches pour expulser NO^3H, puis, après refroidissement, additionnée d'eau alcoolisée qui précipite entièrement le Pb sous forme de SO^4Pb : on recherche dans la liqueur les autres métaux Cu, Fe, Zn, etc...

Le bioxyde d'étain, calciné et pesé, est fondu comme ci-dessus avec CO^3Na^2 et soufre; la masse est épuisée par l'eau qui donne des sulfures insol. des métaux retenus par SnO^2 et un sulfosel d'Sn, Sb, etc... qu'on traite par les méthodes habituelles.

c) **Alliages d'imprimerie.** — Ils sont composés de proportions variables, suivant les usages, de Pb et d'Sb, ou de Pb, d'Sb et d'Sn avec parfois un peu de Cu et de Fe.

On traite l'alliage divisé par l'a. azotique un peu dilué, mélangé d'a. tartrique pour faciliter la dissol. de l'Sb, puis on sature par NH^3 en léger excès et ajoute un excès de sulfure alcalin (d'Am, ou de préférence de Na s'il y a du Cu) et on laisse digérer en ballon fermé : Sn et Sb sont dissous à l'état de sulfosels, tandis que Pb, Cu et Fe restent comme résidu à l'état de sulfures insol. On sépare par filtration

les sulfures insol. des sulfosels, et sur chaque partie on applique les méthodes de séparation connues.

S'il y a très peu d'antimoine et d'étain, on opère comme pour un plomb d'œuvre (284 *d*).

S'il y a beaucoup plus de Pb que d'Sb, la méthode précédente oblige à traiter un poids considérable de sulfures insol. par les sulfures alcalins, ce qui entraîne des difficultés dans le lavage des sulfures résiduels : dans ce cas, il est préférable d'opérer comme ci-après pour l'analyse d'un métal antifriction.

d) **Métal antifriction.** — Ces alliages qui servent à la fabrication des coussinets, sont formés de proportions très variables, suivant les emplois, d'étain, antimoine, plomb et cuivre, avec quelquefois un peu de zinc et les impuretés des matières premières (Fe, As, P, etc.).

L'analyse se fait (Frésénius) en traitant 1 à 3 gr. par l'a. azotique (d = 1,20) évaporant presque à sec et reprenant le résidu par l'a. azotique étendu (avec un peu d'azotate d'Am. s'il y a peu d'étain). On filtre l'a. métastannique qui contient le phosphore, presque tout As et Sb et des traces de Pb, Cu et Zn. On traite ce résidu (après l'avoir calciné et pesé) par fusion avec $CO^3Na^2 + S$ au rouge en creuset de porcelaine, on reprend la masse fondue par l'eau, etc., de façon à avoir les sulfures de Sn, Sb (As, P) en sol. de sulfosel et les sulfures insol. de Pb, Cu, Zn : si le poids de ceux-ci est notable, on doit les reprendre par NO^3H étendu et chaud qui laisse insol. des résidus d'oxydes d'Sn et Sb qu'on retraite par fusion avec $CO^3Na^2 + S$. On a ainsi d'un côté une sol. azotique de Pb, Cu, Zn, de l'autre des sulfosels d'Sn, Sb (As) qu'on analyse par les méthodes connues. S'il y a du phosphore, il reste dans la liq. des sulfosels décomposés par un acide étendu, et on l'y dose par la liq. molybdique après précipitation par $FeCl^3$ et l'acétate d'Am.

Les filtrats azotiques réunis contiennent le plomb, le cuivre, Zn, Fe, etc... avec un peu d'Sb et d'As. On sépare le plomb à l'état de sulfate après avoir rendu la liq. exclt sulfurique par concentration avec SO^4H^2 jusqu'à fumées blanches, puis addition d'eau alcoolisée. On filtre SO^4Pb, puis la liq. après élimination de l'alcool est précipitée par H^2S en sol. HCl, et le pr. de sulfures est épuisé de Sb et As qu'il peut encore contenir par digestion avec Na^2S : on a ainsi un peu de Sb et d'As en liq. de sulfosel qui est rajoutée à la précédente, et des sulfures insol. de Cu, Zn, etc., qu'on sépare comme d'habitude.

Le fer et le zinc principal se trouvent dans le filtrat de la liq. précipitée par H^2S.

OR

Au = 197,2.

Etat naturel. — L'or existe dans la nature, soit à l'état métallique (*état natif*) soit à l'état de combinaison avec Sb et As et surtout avec le tellure : *calavérite* $Au\,Te^2$; *sylvanite* $(Au, Ag)\,Te^2$, *petzite* $(Ag, Au)^2\,Te$, etc. La pratique industrielle semble montrer en outre que l'or existe combiné dans certains cas soit avec la silice, soit avec des sulfures ou sulfoarséniures de fer.

L'or natif se rencontre au milieu des terrains anciens dans des filons quartzeux, souvent associé à la pyrite de fer, à la stibine, etc... (Californie, Australie, Oural). La désagrégation de ces roches et leur remaniement par l'eau a produit les alluvions aurifères (*placers* de Californie, sables aurifères plus ou moins riches des rivières de la Sibérie, du Klondyke, etc., et d'un grand nombre de rivières près de leurs sources en terrains anciens : le Rhin, l'Ariège, la Garonne, etc.) ou parfois des bancs sédimentaires comme les conglomérats du Transvaal, où l'or à l'état métallique est renfermé dans un dépôt ferrugineux et pyriteux cimentant des galets quartzeux.

L'or natif est rarement pur : il est presque toujours allié à d'autres métaux, surtout à l'argent dont la proportion atteint jusqu'à 30 ou 40 p. 100 (*électrum*), au fer, au cuivre, au bismuth, au palladium, au rhodium (*rhodite*) etc.

Les principaux gisements d'or combiné sont ceux de tellurures d'or du Colorado, de la Transylvanie et de l'Australie (Kalgoorlie), qui contiennent en outre de l'argent, du plomb, du mercure, du cuivre, etc.

Les pyrites de fer et de cuivre ainsi que les mispickels sont fréquemment aurifères.

320. Propriétés analytiques de l'or et de ses composés.

Bien que l'or métallique soit isomorphe de l'argent, comme le montrent les courbes de fusibilité des alliages Ag + Au, il a une tendance marquée à donner des composés à fonction acide et se rattache ainsi à l'étain et au platine.

L'or a une densité de 19,3 et fond à 1035°.

Comme métal, c'est un des moins altérables que l'on connaisse ; il est inoxydable à haute temp., inattaquable par H^2S et par les acides SO^4H^2, HCl ou NO^3H agissant seuls. Il est rapidement attaqué par Cl et Br, par I en dissolution, et par l'E. R., en donnant des composés tels que $AuCl^3$ dans lesquels il fonctionne comme élément trivalent.

L'or très divisé se dissout dans un mélange de SO^4H^2 et NO^3H concentrés d'où l'eau en excès le reprécipite. Les alcalis en fusion au contact de l'air et le nitre fondu l'attaquent, son oxyde ayant la fonction acide.

Il se dissout rapidement dans le mercure qui permet de le séparer facilement des gangues quartzeuses.

Les seuls composés d'or à considérer en analyse sont les chlorures et sulfures.

Chlorures. — L'or donne des chlorures $AuCl^3$ et Au^2Cl^2 (ainsi qu'un chlorure intermédiaire $AuCl^2$, sans intérêt en analyse).

Le chlorure aurique $AuCl^3$, le plus important, se produit par action de l'E. R. en excès sur l'or et évaporation lente de la sol. : on obtient des cristaux jaunes $AuCl^3$,HCl sol. dans l'eau et l'alcool, à fonction acide comme le chlorure platinique et donnant comme lui des chlorosels tels que le chloroaurate de K : $AuCl^3$, KCl + $2H^2O$. L'évaporation rapide de la solution régale à chaud donne une masse brune anhydre, déliquescente, d'$AuCl^3$, qui chauffée au-dessous de 200° donne le chlorure aureux Au^2Cl^2, poudre jaune pâle, insol. dans l'eau, qu'une faible calcination décompose en or et Cl libre.

Les sol. de chlorure aurique sont hydrolysées à chaud et déposent à l'ébullition de l'or métallique. Tous les réducteurs en précipitent l'or métallique, soit à froid (SO^4Fe, SO^2), soit à chaud (a. oxalique).

Sulfures. — L'or forme un sous-sulfure Au^2S peu stable, et un sulfure Au^2S^3, à fonction acide, qui se produit par action de H^2S sur une sol. acide d'$AuCl^3$ à froid : c'est un pr. brun foncé, sol. dans les sulfures alcalins et que la chaleur décompose fac[t] en soufre et or métallique.

Caractères distinctifs des sels d'or. — Il existe des *sels aureux* généralement peu stables ; parmi les *sels auriques*, le seul à considérer en analyse est le chlorure $AuCl^3$ qui présente les caractères suivants :

H^2S. — Pr. brun noir de sulfure en solutions *diluées froides;* à chaud ou en sol. concentrées, H^2S agit comme réducteur et donne un pr. de sulfure aureux ou d'or métallique avec production de SO^4H^2 et HCl. Le pr. est insol. dans HCl et NO^3H, sol. dans l'E. R. ; insol. dans CO^3Am^2 et dans les monosulfures alcalins, assez fac[t] sol. dans les polysulfures de K ou de Na : les acides reprécipitent le sulfure d'or du sulfosel.

Am^2S. — Pr. de sulfure (ou de métal) comme avec H^2S, sol. dans un excès de R. polysulfuré.

Ammoniaque. — En sol. concentrée seulement, pr. d'or fulminant jaunâtre $Au^2O^3 (NH^3)^4 H^2O$, devenant gris par dessiccation et détonant alors violemment par le choc.

KOH. — Rien en sol. étendue ; pr. jaune d'hydrate aurique $Au(OH)^3$ en sol. très concentrée, immédiatement sol. dans un excès de R.

$SnCl^2$. — Formation lente au contact de l'air, immédiate si le chlorure stanneux est partiellement peroxydé, d'un pr. brun en sol. concentrée (*pourpre de Cassius*) et d'une coloration allant du brun au violet dans les sol. très étendues. La réaction (formation de stannate aureux?) se produit en liq. acide ; un grand excès d'HCl décompose le pourpre de Cassius en or métallique. Cette réaction très sensible permet de déceler 1/4 de mgr. d'Au dilué dans 1 litre.

KI. — Coloration brun foncé, puis, à la longue, pr. jaune verdâtre d'iodure aureux.

SO^4Fe. — Pr. d'or métallique à froid, complet à chaud ; l'or très divisé paraît brun rouge par réflexion et bleu par transparence (très caractéristique).

A. oxalique, SO^2, chloral, etc. — Pr. d'or métallique à chaud par réduction d'$AuCl^3$ (en liq. alcaline avec le chloral).

Zinc, cadmium. — Pr. complet d'or métallique.

Chalumeau. — Chauffés sur le charbon avec CO^3Na^2, les composés d'or donnent des parcelles métalliques jaune brillant, fusibles à haute température.

Un composé d'or quelconque, traité par l'E. R. à chaud et évaporé au R. S. donne de l'or métallique. En reprenant par l'eau bromée, décantant le liq. clair dans une petite capsule de porcelaine, évaporant à sec, puis recalcinant au rouge naissant, on obtient un enduit d'or métallique (doré ou rose suivant l'épaisseur) qui permet de déceler moins de 0,01 mgr. d'or (G. C.).

DOSAGE DE L'OR

L'or se dose toujours pondéralement à l'état métallique ; on l'obtient ainsi soit par voie humide, soit par voie sèche, quelquefois par électrolyse.

321. Précipitation par voie humide.

On peut opérer soit par H^2S, soit par des réducteurs, soit par électrolyse.

a) ***Par H^2S.*** — Dans la sol. étendue un peu acide (HCl), on fait passer un courant d'H^2S en excès à froid, filtre, lave et calcine le sulfure qui donne aisément de l'or métallique.

b) ***Par SO^4Fe.*** — La sol. exempte d'a. azotique est acidulée par un peu d'HCl, puis additionnée d'un excès de SO^4Fe en sol. limpide : on chauffe doucement pendant 2 h. jusqu'à dépôt complet de la poudre d'or très fine qui s'est produite (opérer en capsule de porcelaine d'où l'on peut fact détacher l'or métallique adhérant aux parois). On recueille sur filtre, lave à l'eau HCl, incinère le filtre et pèse l'or.

Si la sol. primitive renfermait NO^3H, on devrait l'expulser par évaporations répétées avec HCl.

c) ***Par l'a. oxalique.*** — La liq. exclusivement HCl (ou SO^4H^2) très peu acide et assez concentrée, est additionnée d'un excès d'a. oxalique ou d'oxalate d'Am, et abandonnée deux jours dans un endroit chaud en vase couvert. Tout l'or se précipite en parcelles brillantes qu'on filtre après avoir fait bouillir, lave, sèche et calcine.

d) ***Par l'hydrate de chloral.*** — La sol. est additionnée d'un excès de lessive de potasse, portée à l'ébullition, puis on fait tomber goutte à goutte une sol. d'hydrate de chloral jusqu'à cessation de pr. ; tout l'or est ainsi précipité en quelques minutes. On lave d'abord par décantation à l'eau bouillante, puis sur filtre avec de l'eau acidulée d'HCl, sèche, calcine et pèse.

e) ***Précipitation par électrolyse.*** — On opère en bain de cyanure.

La sol. de chlorure d'or neutre est additionnée de KCy (3 gr. pour $0^{gr},1$ d'or), étendue à 120 cmc. et électrolysée soit à la temp. ordinaire, soit mieux à 50°-60° avec un courant ND_{100} = 0,3 à 0,8 amp. et 2,7 à 4 volts. L'or est très adhérent et d'un beau jaune brillant, on le lave à courant interrompu, sèche et pèse. La durée de l'opération est de 1 h. 1/2 à 5 heures. Pour pouvoir l'enlever de la cathode en platine sans attaquer celle-ci, on recouvre au préalable le platine d'un dépôt galvanique d'argent, et l'on peut ainsi enlever l'or par l'E. R. jusqu'à découvrir l'argent qu'on dissout ensuite à l'a. azotique.

322. Dosage par voie sèche.

On opère différemment suivant les métaux avec lesquels l'or est allié.

a) ***Par coupellation.*** — L'or allié à Pb, Cu ou Bi se sépare très pur par coupellation avec une qté suffisante de plomb, exactement comme l'argent. L'or étant moins fusible que l'argent, il faut coupeller très chaud à la fin de l'opération : le bouton ne roche pas. S'il y a de l'argent, le bouton roche au-dessous de 30 p. 100 d'or. La perte d'or à la coupellation est insignifiante (moins de 1/1000).

b) ***Par inquartation.*** — L'or allié à l'argent peut être complètement séparé de celui-ci par attaque à l'a. azotique de l'alliage réduit en feuille mince à la condition que l'alliage ne contienne pas plus de 25 p. 100 d'or. On ajoute à l'alliage une qté suffisante d'Ag pur pour que l'or ne dépasse pas 25 p. 100 du total Au + Ag, et l'on passe à la coupellation avec un excès de plomb pauvre (2 à 3 p.). Le bouton obtenu est aplati ou mieux laminé et roulé en cornet, traité dans un matras (matras d'essayeur) par NO^3H (d = 1,20) pendant plusieurs h. : on décante et remplace par NO^3H (d = 1,30) et chauffe encore 1 h., décante l'acide, lave à l'eau pure par décantation et reçoit la feuille d'or obtenue dans une capsule où on la sèche, calcine et pèse. Il reste des traces d'argent dans l'or pulvérulent brun ainsi obtenu (0,4 p. 100 d'après Hanriot, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **9**, 139 ; 1911). On diminue beaucoup cette proportion en soumettant le bouton laminé à 3 ou 4 recuits au R. S. avant le traitement par NO^3H.

323. Séparations de l'or.

a. **Méthodes générales.** — Par H^2S en liq. acide, on précipite l'or avec les métaux des deux premiers groupes, et par les polysulfures alcalins, on l'amène à n'être plus qu'avec les métaux du groupe de l'étain à l'état de sulfosel d'où on le reprécipite par un acide dilué. On n'a donc plus qu'à le séparer d'As, Sb ou Sn.

La séparation peut se faire alors soit par V. S. (courant de Cl sur les sulfures chauffés qui sont tous volatilisés sauf celui d'or) soit par V. H. (réduction à chaud par SO^2 de la sol. de sulfures dans l' E. R., l'or précipite seul). Si la présence du fer ne gêne pas pour le reste des opérations, on peut précipiter en général l'or seul par le sulfate ferreux.

b. **Méthodes spéciales pour les alliages.** — On opère suivant les cas par V. H. ou V. S.

1° Au avec Pb, Bi, Fe, Ni. — Il suffit de traiter par NO^3H qui laisse l'or seul comme résidu à condition que celui-ci ne dépasse pas le quart de l'alliage.

2° Au avec Hg. — Il suffit de chauffer progressivement jusqu'au rouge pour expulser le mercure.

3° Alliages d'or et de cuivre. — Les méthodes de séparation de l'or et du cuivre ainsi que de l'or et de l'argent constituent un ensemble particulier de procédés constituant *l'art de l'essayeur*, dont on indiquera

ici seulement le principe (voir pour plus de détails *L'art de l'essayeur* par MM. Riche et Gélis ; J.-B. Baillière, 1888).

Pour les alliages d'or et de cuivre, on dose l'or directement par inquartation (322 *b*) et l'on obtient le cuivre par différence.

Il est nécessaire pour pouvoir appliquer la méthode habituelle de dosage de l'or par inquartation exposée ci-dessus, de connaître approximativement la teneur en or. On y arrive le plus souvent par l'essai dit au *touchau*. Le principe de cet essai consiste à laisser une trace de l'alliage sur une pierre dure de couleur noire ou *pierre de touche*, faite en quartz lydien (silicate de Fe, Al et Ca) inattaquable aux acides, assez rugueux pour que par frottement un alliage d'or y laisse une trace bien nette ; on fait à côté de cette trace une seconde avec un alliage de titre connu et on mouille les deux traits avec une eau régale faible formée de : 98 p. d'a. nitrique à 37° Baume, 2 p. d'HCl à 21° Baumé et 25 p. d'eau. Le cuivre est attaqué le premier par cet acide, et le plus pauvre des deux alliages pâlit aussitôt par rapport au plus riche. On peut ainsi avec une gamme de 5 ou 6 alliages de titre connu, ou touchaux, arriver à déterminer rapidement la teneur en or à 0,5 p. 100 près, quand il s'agit d'alliages compris entre des compositions peu différentes.

A défaut de cette méthode, le moyen le plus sûr consiste à faire un essai préalable sur une petite qté de l'alliage, $0^{gr},05$ p. e., que l'on coupelle avec $0^{gr},2$ d'argent et 1 gr. de plomb, et le bouton est traité par l'a. azotique au matras d'essayeur pour avoir l'or pur contenu dans l'alliage (322 *b*). Quand on a la teneur approximative en or, on fait l'essai définitif sur $0^{gr},5$ d'alliage, que l'on passe à la coupelle avec un poids d'argent fin triple de celui de l'or contenu dans l'alliage et un poids de plomb d'autant plus fort que l'alliage contient plus de cuivre ; ce poids a été déterminé comme il suit par la pratique :

TITRE DE L'OR allié au cuivre.	PLOMB NÉCESSAIRE pour enlever le cuivre de 1 p. d'alliage.
1 000 millièmes	1 p.
900 —	10 —
800 —	16 —
700 —	22 —
600 —	24 —
500 —	26 —
400 — et au-dessous	34 —

Dans la coupelle déjà chauffée, on ajoute le poids de plomb déduit du tableau précédent, puis quand le bain est découvert, on y place l'argent et l'alliage, et on coupelle. Le bouton est ensuite soumis au départ de l'argent par l'acide azotique (322 *b*). On pourrait aussi coupeller directement l'alliage avec le poids de plomb donné par le tableau précédent, mais le bouton d'or retiendrait un peu de cuivre et le procédé par inquartation d'argent donne des résultats plus précis.

4° ***Alliages d'or et d'argent.*** — On détermine la teneur approximative en or au touchau ou par coupellation de $0^{gr},05$ comme ci-dessus. Il y a alors lieu de distinguer trois cas suivant que l'alliage tient moins de 20 p. 100 d'or ou moins de 20 p. 100 d'argent, ou plus de 20 p. 100 de chaque métal.

Alliages à moins de 20 p. 100 d'or. — On fait le départ de l'argent par l'a. azotique après avoir laminé et recuit l'alliage en traitant successivement par les acides

de densité 1,20 puis 1,30 (répéter deux fois l'épuisement avec celui-ci), et pesant la poudre d'or obtenue, dont on vérifie ensuite la pureté en la dissolvant par l'E. R. qui ne doit pas laisser de résidu d'argent. S'il y a AgCl résiduel, le peser et en tenir compte.

Alliages à moins de 20 p. 100 d'argent. — On opère soit par la méthode d'inquartation en coupellant 1 gr. d'alliage avec un poids d'argent calculé et 2 gr. de plomb; soit en traitant 1 gr. d'alliage laminé par l'E. R., étendant d'eau, puis recueillant AgCl dont le poids permet de calculer l'argent qu'on déduit du poids de l'alliage pour avoir celui de l'or (AgCl bien lavé avec de l'eau azotique, puis de l'eau pure, ne retient pas d'or).

Alliages à plus de 20 p. 100 d'or et d'argent. — Ils ne sont pas complètement attaqués par l'a. azotique et le sont très lentement par l'E. R. Le mieux est de procéder par inquartation avec de l'argent et de faire le départ de l'argent à l'a. nitrique. On peut aussi attaquer directement l'alliage laminé en feuille mince par SO^4H^2 concentré qui dissout seulement l'argent (chauffer au matras d'essayeur très longtemps avec une rampe à gaz en couronne pour éviter les soubresauts).

5° **Alliages d'or, cuivre et argent.** — S'il y a peu d'or, on peut dissoudre l'argent et le cuivre par l'a. azotique et peser l'or restant, puis précipiter l'argent par HCl dans la sol. azotique.

S'il y a trop d'or pour que l'attaque par NO^3H soit complète, on commence par éliminer le cuivre d'un poids donné d'alliage, en le passant à la coupellation avec 5 p. de plomb; on a ainsi le poids total de Au + Ag et le cuivre par différence. On soumet ensuite le bouton obtenu à l'inquartation, ce qui donne l'or seul, et l'on a l'argent par différence.

ANALYSE DES MINERAIS D'OR

On ne fait jamais d'analyses complètes des minerais d'or, sauf dans le cas exceptionnel d'études minéralogiques sur de véritables minéraux comme les tellurures, arséniures, etc... Dans ce cas, si les minerais sont très complexes, le mieux est de commencer par une attaque au R. S. dans un courant de chlore qui laisse l'or avec les métaux à chlorures fixes, et volatilise les chlorures d'As, Sb, Hg, etc... et de tellure. Si l'on a affaire à des tellurures simples, on les dissout dans l'E. R., sépare au besoin AgCl, chasse l'a. azotique par concentrations répétées avec HCl et précipite l'or par le sulfate ferreux, puis le tellure par SO^2 dans le filtrat.

On n'examinera en détail que le dosage de l'or seul dans les minerais d'or ordinaires.

Les méthodes employées diffèrent suivant qu'il s'agit de *minerais oxydés* (sables, alluvions et quartz aurifères) ou de *minerais sulfurés* (pyrites, blendes, arséniosulfures, tellurures, etc... aurifères); ces derniers, après grillage à mort, peuvent être traités comme des minerais oxydés naturels.

On peut faire soit des essais approximatifs faciles à exécuter sur place avec des moyens très simples, soit des essais de voie sèche précis par fusion plombeuse et coupellation.

324. Essais approximatifs des minerais oxydés.

Si l'on a affaire à des sables aurifères on peut, sur la matière naturelle, ou après broyage, baignant dans l'eau, faire un triage mécanique à la *batée*, sorte d'écuelle plate en bois à laquelle on imprime à la fois un mouvement oscillatoire et circulaire qui élimine peu à peu les matières siliceuses légères et laisse finalement les paillettes d'or

très lourdes isolées dans la batée (*queue de comète*) dont le poids comparé au poids total mis en œuvre donne une idée de la teneur en or.

On peut aussi triturer longtemps le minerai dans un mortier avec de l'eau et un peu de mercure, séparer l'amalgame formé avec de l'or et le distiller : le résidu d'or représente 80 à 90 p. 100 de l'or réel. Avec des minerais bien broyés, on peut combiner un triage mécanique par lévigation avec l'amalgamation, en reproduisant en petit les procédés similaires de l'industrie. Enfin on peut obtenir des résultats plus précis par V. H. en épuisant 50 à 100 gr. de minerai par l'eau iodée ou bromée, ou l'eau de chlore, ou même par de l'eau additionnée d'un peu de chlorure de chaux et de quelques gouttes d'a. sulfurique, et laissant digérer longtemps à une douce chaleur. Il suffit d'évaporer à sec au B. M. les sol. d'iodure, bromure ou chlorure d'or obtenues, reprendre par l'eau, chauffer à l'ébullition pour chasser l'halogène, et traiter la sol. par SO^4Fe.

325. Essais par voie sèche.

Le principe est le même que pour les essais d'argent par voie sèche : fondre le minerai avec des fondants alcalins, de la litharge et du tartre pour obtenir un culot de plomb de 20 à 40 grammes au maximum dans lequel passe tout l'or du minerai, les gangues quartzeuses se transformant en silicates alcalins très fluides surmontant le bain de plomb. La marche à suivre diffère suivant qu'il s'agit de minerais oxydés (quartz aurifères) ou de minerais sulfurés.

a. **Minerais oxydés (quartz aurifères, etc.).** — On prend :

Minerai	50 grammes.
Litharge.	40 —
Carbonate de soude	50 —
Borax.	20 —
Tartre.	5 —

Pour les minerais pauvres, on prend 100 gr. de minerai, et on double tous les poids de réactifs.

On fait un mélange intime de matières bien pulvérisées que l'on place dans un creuset de terre rempli au plus aux 2/3. On recouvre le mélange d'une couche de sel marin fondu d'environ 12 mm. d'épaisseur, et on chauffe progressivement le creuset muni de son couvercle au rouge vif jusqu'à fusion tranquille, retire le creuset et coule dans une lingotière (ou bien laisse refroidir complètement et casse), puis recueille le culot qu'on coupelle.

Si le minerai contient plus de 150 gr. d'or à la tonne, il est bon de refondre les scories, qui peuvent retenir l'or, avec 20 gr. de litharge, 1 gr. de charbon et un peu de CO^3Na^2, puis on rajoute ce deuxième culot au premier. On peut aussi opérer plus simplement en jetant dans le creuset 20 gr. de litharge mélangés de 1 gr. de charbon vers la fin de l'opération, chauffant encore quelques min. au R. V. et retirant le creuset : la pluie de plomb traversant la scorie lui enlève les dernières traces d'or.

Le bouton d'or obtenu contient toujours de l'argent ; s'il est jaune, il contient plus de 50 p. 100 d'or. Avec une proportion d'or de 30 p. 100 ou plus, le rochage n'est pas à craindre. On doit, dans tous les cas, après avoir pesé le bouton avec une balance très précise, faire le départ de l'argent à l'a. azotique pur comme on l'a déjà vu (322 *b*), et repeser l'or résiduel (tenir compte de l'argent introduit par la litharge

si l'on veut doser l'argent). En partant de 100 gr. de minerai, un poids d'or de 1 mgr. correspond à 10 gr. d'or à la tonne.

Si le bouton est trop faible pour être pesé, on peut apprécier sa teneur en or par comparaison avec des poids connus d'or (obtenus avec une liq. de chlorure d'or diluée de titre connu, dont on prélève des volumes déterminés, et en préparant avec le bouton et ces poids connus des capsules en porcelaine de mêmes dimensions par le procédé indiqué précédemment (320 *in fine*) : toutes les sol. d'or sont amenées au même vol. dans chaque capsule, et après avoir obtenu l'enduit rosé d'or dans les capsules, on apprécie entre quelles capsules de l'échelle se place celle de l'essai (G. C.).

b. **Minerais sulfurés.** — La méthode à employer dépend de la nature du minerai.

Si le minerai contient peu de sulfures (pyrites, galènes, etc.), avec beaucoup de gangue quartzeuse, ou est constitué par la galène avec plus ou moins de gangue, on procède alors exactement comme dans les essais des minerais argentifères par V. S., en creuset de terre ou de fer (301), et le bouton provenant de la coupellation est analysé comme ci-dessus.

Si le minerai est constitué par de la pyrite de fer ou par des sulfures très complexes d'Sb, de Zn, As, etc., (ce qui est le cas le plus fréquent pour les sulfures aurifères proprement dits) on opère généralement par V. S., mais après un grillage préalable éliminant le soufre, l'As et une grande partie de l'Sb ; on peut aussi opérer par V. H.

1° Méthode par grillage et fusion au creuset. — Le minerai réduit en poudre fine (100 gr. p. e.) est étalé dans un tet à griller en terre, préalablement enduit de sanguine pour éviter que les sulfures fondus n'adhèrent aux parois, ou dans un grand tet en porcelaine. On introduit le tet dans un moufle froid et l'on chauffe très lentement de façon à n'atteindre qu'au bout de 2 h. le rouge naissant qu'on maintient ensuite, sans le dépasser, pendant 3 à 4 h. en agitant fréquemment avec une tige en fer pour renouveler les surfaces, et en modérant le cas échéant l'oxydation en plaçant des charbons à l'entrée du moufle. On termine en chauffant au rouge 1/2 h. L'opération dure en tout 5 à 6 h. ; en opérant ainsi par grillage très lent et à basse temp. on élimine le soufre, l'arsenic et l'antimoine sans entraînement de métaux précieux (B. E.).

Le minerai ainsi grillé se prête aux essais approximatifs par broyage au mercure et par traitement à l'eau chlorée, bromée ou iodée.

L'essai précis se fait par fusion au creuset du minerai grillé avec de la litharge et des fondants alcalins. On emploie les mélanges suivants (B. E.) différant un peu l'un de l'autre suivant que le minerai est peu ou très ferrugineux.

	MINERAI peu ferrugineux.		MINERAI très ferrugineux.
Minerai grillé	50 gr.		50 gr.
Carbonate de soude	50 —		60 —
Borax	20 —		30 —
Litharge	40 —		45 —
Charbon de bois en poudre	3 —		4 —
Nitre	0gr,5	Carbonate de chaux	20 —
Silice	»		20 à 30 —

La silice pour les minerais très ferrugineux a pour but de diminuer l'action de Fe^2O^3 et des sels alcalins sur les parois du creuset. On opère la fusion comme pour les minerais oxydés avec addition d'un paquet de 20 gr. de litharge et 1 gr. de charbon avant de retirer le creuset du feu.

Pour les minerais complexes sulfurés très riches, on peut opérer par scorification comme pour les essais des minerais d'argent riches (301 *c*).

2° ***Méthode par voie mixte.*** — Cette méthode convient aux minerais pyriteux très pauvres qui exigeraient le grillage et la fusion d'un poids de minerai excessif pour obtenir un bouton d'un poids appréciable. On arrive alors plus rapidement par un traitement de voie mixte.

On traite 200 à 500 gr. de minerai pulvérisé par l'E. R. peu azotique, en rajoutant de temps en temps de l'a. nitrique. Le résidu contient du quartz avec un peu de chlorures d'Ag et Pb. On ajoute de l'a. tartrique (s'il y a de l'Sb), puis étend avec de l'eau chaude et filtre le liquide décanté. On lave le résidu à plusieurs reprises par décantation en jetant les eaux de lavage sur filtre. On termine en épuisant le résidu de son AgCl par l'amm. dilué qu'on fait également passer sur le filtre et reçoit dans la liq. HCl où AgCl est reprécipité.

On fait passer un courant de SO^2 dans cette liq. chaude pour détruire les composés nitreux; l'or se précipite en même temps. On ajoute une certaine quantité d'acétate de Pb et laisse reposer jusqu'au lendemain : il se produit un pr. cristallin de $PbCl^2$ entraînant tout l'argent. Le dépôt formé de AgCl, Au et $PbCl^2$ en excès est reçu sur filtre et séché; on sépare le dépôt du filtre qui est brûlé à part, réunit les cendres au dépôt, introduit le tout dans une feuille de plomb et passe à la coupellation : lorsque le bain est découvert, on ajoute 0gr,1 d'argent exactement pesé. Du poids du bouton obtenu on déduit le poids d'argent ajouté : la différence représente l'or et l'argent du minerai. Le bouton est laminé et l'on fait le départ de l'argent à l'a. azotique : on a ainsi l'or par pesée directe et l'argent par différence.

MÉTAUX DE LA MINE DU PLATINE

Etat naturel. — Le platine se rencontre dans un minerai très rare qui n'existe que dans très peu de gisements et qui contient outre le platine cinq autres métaux : le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium et l'iridium qui (sauf le rhodium et le palladium que l'on trouve aussi associés à l'or) n'ont été encore rencontrés que dans les gisements de platine.

Le minerai de platine (Amérique du Sud, Monts Ourals, Bornéo) se rencontre surtout dans des alluvions formées de débris de roches serpentineuses aurifères et diamantifères ; il se compose de deux parties distinctes : 1° des grains de platine natif allié à l'iridium, au rhodium et au palladium, avec de petites quantités d'or, de fer, de cuivre, etc. ; 2° des paillettes brillantes ou des grains arrondis très durs d'*osmiure d'iridium* contenant avec l'osmium et l'iridium, un peu de rhodium et de ruthénium. Les alluvions platinifères contiennent, en outre, du fer chromé, titané, etc...

Voici les proportions de chaque métal que l'on peut rencontrer dans les deux parties de la mine de platine, dont l'osmiure d'iridium ne forme qu'une très faible proportion (0 à 3,7 p. 100) :

PLATINE NATIF			OSMIURE D'IRIDIUM		
Platine. . .	76 à 86	p. 100	Osmium. .	17 à 43	p. 100
Iridium. . .	1 à 4,4	—	Iridium . .	43 à 77	—
Rhodium. .	0,1 à 2,5	—	Rhodium .	0,5 à 12,50	—
Palladium .	0,5 à 1,3	—	Ruthénium	0 à 8	—
(Or, fer, cuivre, etc.).			(Fer, cuivre, etc.).		

326. Classification et propriétés analytiques générales.

Par leurs poids atomiques et leurs densités à l'état de métal, ces six éléments se classent en deux groupes, chacun de trois métaux ayant une densité et un poids atomique les uns voisins de ceux de l'argent, les autres, voisins de ceux de l'or :

	POIDS atomique.	DENSITÉ		POIDS atomique.	DENSITÉ
Ruthénium .	101,7	11,3	Osmium . .	190,9	22,47
Rhodium . .	102,9	12,41	Iridium. . .	193,1	22,40
Palladium .	106,7	12,05	Platine. . .	195,2	21,45

Ils sont tétravalents comme l'étain et donnent comme lui un chlorure MCl^4 à fonction acide, se combinant aux chlorures alcalins pour donner des chlorosels tels que $MCl^4, 2KCl$, dont ceux de platine et d'iridium sont assez peu sol. pour permettre leur séparation d'avec les autres métaux de la mine du platine (sauf le ruthénium qui donne également un chlorosel insol., mais d'un autre type). Ils donnent également un chlorure inférieur de forme MCl^2 pour le palladium et le platine, et de forme M^2Cl^6 pour les quatre autres métaux, qui forment aussi des chlorosels en se combinant avec 2, 4 ou 6 mol. de chlorure alcalin. La fonction acide qui se retrouve encore dans les oxydes est moins marquée pour le premier groupe que pour le second, et va en diminuant dans chaque groupe du premier au troisième élément (dans le sens des poids atomiques croissants), en sorte que dans chaque groupe les éléments de même rang offrent entre eux le plus d'analogie.

C'est ainsi que l'osmium et le ruthénium forment tous deux par oxydation à l'air des peroxydes volatils RuO^4 et OsO^4 (tous les autres sont inattaquables à l'air à toute température, ou ne le sont qu'entre des limites de temp. assez resserrées, comme Ir et Pd) ; que le rhodium et l'iridium sont dans chaque groupe les plus résistants aux agents chimiques, et que le palladium et le platine ont tous deux la propriété de se combiner spontanément à l'hydrogène avec un fort dégagement de chaleur.

Alors que la fonction acide est marquée dans tous les chlorures et oxydes (tous les hydrates de ceux-ci étant solubles dans les alcalis en excès), elle n'existe dans les sulfures que pour l'iridium et le platine qui, seuls, donnent des sulfures sol. dans Am^2S, et encore très diff^t.

Comme métaux, ils sont extrêmement peu fusibles : le palladium qui est le moins réfractaire ne fond qu'à 1 500°, puis vient le platine qui fond à 1 775° ; les autres ne fondent qu'au chalumeau oxhydrique ou au four électrique entre 1 800 et 2 000°. Fondus au chalumeau oxhydrique, ils rochent presque tous.

Ils sont très résistants aux agents chimiques.

Les acides forts agissant seuls ne les attaquent pas, sauf le palladium que dissout facilement l'a. azotique. Le platine allié à de fortes proportions d'argent et d'or est dissous avec l'argent par NO^3H.

L'eau régale faible attaque seulement le palladium et le platine ; concentrée et bouillante, elle dissout très facilement le palladium et le platine, à peine le ruthénium et l'iridium, pas du tout le rhodium pur et l'osmiure d'iridium (l'osmium seul, ou allié au platine, est transformé en acide osmique). Le platine iridié est beaucoup moins attaquable par l'E. R. que le platine pur.

Le chlore gazeux les attaque tous au rouge ; seul le platine est à peine attaqué parce que son protochlorure se dissocie à une temp. peu élevée. L'eau de chlore agit comme l'E. R. faible : le palladium est même attaqué par les sol. d'iode qui le noircissent.

Le bisulfate de K, fondu au rouge, n'attaque pas le ruthénium, ternit à peine le platine, oxyde l'iridium sans le dissoudre, et dissout le rhodium et le palladium.

Le mélange de nitre et de potasse fondu au rouge attaque tous les métaux de la famille du platine : le ruthénium, l'osmium et le platine sont dissous à l'état de sels de potasse sol. dans l'eau, l'iridium est oxydé et devient partiellement soluble, le rhodium et le palladium sont seulement oxydés (pour l'action des autres réactifs sur le platine voir 23 *b*).

Les sels des métaux de la famille du platine sont en général peu stables et décomposables par la chaleur en laissant le métal libre. Les corps réducteurs en mettent aussi assez fac^t le métal en liberté.

PLATINE

Pt = 195,2.

327. Caractères analytiques des composés du platine.

Le platine forme deux classes de composés correspondant aux chlorures $PtCl^2$ et $PtCl^4$; ses sels sont bruns, rouges ou incolores : on n'a

à considérer en analyse que le chlorure platinique $PtCl^4$, qui se produit par attaque du métal par l'E. R., évaporation à sec et reprise par HCl étendu. Sa dissolution est jaune foncé ; évaporée, elle donne des cristaux rouge orangé de chlorhydrate de chlorure ou *acide chloroplatinique* hydraté $PtCl^4$, 2HCl, $6H^2O$ ou $PtCl^6H^2$, $6H^2O$ qui constitue le chlorure de platine commercial ordinaire. On n'obtient $PtCl^4$ que très diff[t] en chauffant l'acide chloroplatinique dans le vide sec à 100°

Le chlorure ordinaire est rouge brun, déliquescent, sol. dans l'eau et l'alcool, à réaction acide. Chauffé, il perd du chlore et donne à 330° le chlorure platineux $PtCl^2$, poudre gris verdâtre insol. dans l'eau, sol. en brun foncé dans HCl, laissant un résidu de platine spongieux par calcination.

Le chlorure platinique donne les réactions suivantes :

H^2S. — Pr. brun noir en liq. acide se formant lentement et incomplètement à froid après coloration brune préalable; pr. immédiat à chaud, complet avec courant prolongé d'H^2S. Le pr. est insol. dans HCl et NO^3H, sol. dans l'E. R. ; lentement sol. dans Am^2S, surtout à chaud, et d'autant plus fac[t] qu'il y a d'autres sulfures formant des sulfosels. Les acides reprécipitent lentement PtS^2 des sulfosels.

Am^2S. — Même pr. sol. dans un excès de R. polysulfuré.

KOH, Amm. — Pr. jaune de chloroplatinate quand on verse le réactif goutte à goutte dans $PtCl^4$; le pr. se redissout fac[t] dans NH^3 en excès, diff[t] dans KOH.

KCl, AmCl. — Pr. jaune cristallin de chloroplatinate dans les sol. pas trop étendues ; l'addition d'alcool rend le pr. plus complet, et il est bon de concentrer fortement la liq. avant d'ajouter le chlorure alcalin (pour les autres propriétés du chloroplatinate $PtCl^6K^2$, voir 151 *e*).

Sulfate ferreux. — Rien à froid ; pr. lente à l'ébullition.

Chlorure stanneux. — Coloration rouge brun très foncé par suite de la formation de chlorure platineux (caractère très sensible).

KI. — Coloration rouge foncé, puis pr. jaune brun (tous les métaux de la mine du platine donnent de même avec KI une coloration brun rouge, plus ou moins foncée, puis généralement un précipité).

A. oxalique ; SO^2. — Rien, même à chaud.

Mg, Fe, Cd, Zn. — Pr. de platine métallique.

328. Dosage et séparations du platine.

Le dosage du platine se fait toujours en poids, sous forme de platine métallique obtenu soit par calcination du chloroplatinate d'ammoniaque ou du sulfure de platine, soit par précipitation au moyen d'agents réducteurs.

a) **Précipitation à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque.** — On opère comme pour la précipitation de $PtCl^6K^2$ (151 *e*) en ajoutant à la sol. HCl peu acide, et concentrée au B. M., un excès d'AmCl, puis une assez forte qté d'alcool absolu, et laissant reposer 24 h. : le pr. recueilli sur un petit filtre est lavé avec de l'alcool à 80° et séché ; on brûle le filtre à part et réunit au pr. qui est calciné 15 à 20 min. au rouge et pesé. Il faut chauffer progressivement pour éviter la volatilisation du chlorure double.

En précipitant par KCl, on peut également aboutir au platine métallique par calcination de $PtCl^6K^2$ que l'on doit faire en courant d'H, et de plus il faut laver le platine pour enlever KCl : la méthode est un peu plus longue mais plus précise que par AmCl, le chloroplatinate de K étant plus insol. et moins volatil que celui d'Am.

b) **Précipitation à l'état de sulfure de platine.** — Cette méthode s'emploie pour les séparations d'avec les métaux non précipitables par H^2S en liq. HCl. On doit traiter la liq. un peu HCl (sans NO^3H) et bouillante par un courant prolongé d'H^2S ; on n'a qu'à laver et calciner le pr. pour avoir Pt métallique.

c) **Précipitation par des agents réducteurs.** — On peut employer suivant les cas un grand nombre de réactifs : Mg à chaud en liq. HCl, avec lavage du platine pr. par HCl dilué pour enlever l'excès de Mg ; SO^4Fe et addition de lessive de KOH à chaud, et lavage du platine précipité par HCl dilué ; formiates alcalins à l'ébullition ; azotate mercureux et calcination du pr. pour éliminer Hg^2Cl^2 entraîné avec le platine, etc...

e) **Séparations du platine.** — Elles se font en général fac^t soit par H^2S en liq. HCl, soit par KCl et addition d'alcool : c'est par cette dernière méthode qu'on peut séparer Pt de l'or après dissolution des deux métaux dans l'E. R. Les méthodes spéciales seront indiquées à propos de l'analyse des minerais et alliages.

IRIDIUM

Ir = 193,1.

329. Caractères analytiques des composés de l'iridium.

L'iridium forme des combinaisons correspondant aux trois chlorures $IrCl^2$, Ir^2Cl^6 et $IrCl^4$, mais dans les analyses on n'a à considérer que le sesquichlorure et surtout le perchlorure $IrCl^4$.

Le sesquichlorure est un corps vert olive insol. dans l'eau et les acides étendus.

Le perchlorure est un corps brun rouge foncé sol. dans l'eau et dont les sels doubles, avec les chlorures alcalins, sont noir brun.

Les dissolutions d'Ir sont ordinairement rouge brun foncé ($IrCl^4$ et ses composés); elles peuvent être vertes si elles contiennent du sesquichlorure, mais l' E. R. les ramène à l'état de perchlorure et c'est toujours sur une sol. de perchlorure que l'on essaie les caractères distinctifs de l'iridium.

H^2S. — Fait passer les sol. rouges d'$IrCl^4$ à l'état de sol. vertes d'Ir^2Cl^6 avec dépôt de soufre; au bout de quelque temps, dépôt de sulfure brun difficile à obtenir complet.

Am^2S. — Pr. brun immédiat d'IrS^2, fac[t] sol. dans un excès de R.

KOH. — Dans la sol. HCl de $IrCl^4$, pr. brun rouge de 2KCl, $IrCl^4$; avec un excès de R., on obtient une sol. verte qui par ébullition prolongée devient violette ou bleue, et laisse un dépôt bleu d'hydrate de bioxyde d'iridium (différence avec le platine et réaction très caractéristique).

AmCl. — Pr. rouge noir de chlorure double, insol. dans un excès de R. en sol. saturée, sol. dans l'eau chaude.

$HgCy^2$. — Rien (différence avec le palladium).

Les corps réducteurs : a. oxalique, SO^2, sulfate ferreux, etc... décolorent la liqueur brune sans précipiter. Les formiates alcalins, en liq. seulement acétique, ne précipitent l'Ir que lentement à l'ébullition (pr. noir d'iridium métallique).

330. Dosage et séparations de l'iridium.

Dans la sol. HCl d'$IrCl^4$ (après expulsion de NO^3H) on précipite Ir par AmCl ou KCl, avec addition d'alcool, exactement comme pour précipiter le chloroplatinate alcalin; le pr. est desséché à 100° puis calciné dans un courant d'H en creuset de Rose.

L'iridium suivant toujours le platine dans les analyses à l'état de chlorure double alcalin, on sépare les deux métaux, résultant de la calcination de celui-ci, en les traitant à une douce chaleur par l'E. R. faible qui dissout le platine et laisse l'iridium insol.

OSMIUM

Os = 190,9.

331. Caractères analytiques des composés de l'osmium.

L'osmium donne plusieurs oxydes depuis OsO jusqu'à OsO^4; le plus important est l'*acide perosmique* OsO^4, corps blanc, cristallin, volatil vers 100°, reconnaissable à son odeur extrêmement pénétrante rappelant celle du chlore et de l'iode, et très dangereux à respirer,

L'osmium forme plusieurs chlorures depuis $OsCl^2$ jusqu'à $OsCl^6$ et des combinaisons de Os^2Cl^6 et $OsCl^4$ avec des chlorures alcalins : les *chloroosmites* Os^2Cl^6. 6MCl, donnant des solutions roses, et les *chloroosmiates* $OsCl^4$, 2MCl, brun rouge, peu sol. dans l'eau, donnant des sol. jaunes passant fac^t au vert sous l'action des corps réducteurs (formation d'$OsCl^2$ bleu).

L'osmium forme également des *osmites* OsO^3, M^2O : il a donc surtout les caractères d'un métalloïde et se rapproche beaucoup de l'As.

Toutes les sol. d'osmium traitées par NO^3H ou l'E. R. à l'ébullition dégagent OsO^4 volatil, reconnaissable à son odeur : on obtient le même dégagement avec les composés solides grillés à l'air : c'est une réaction tout à fait caractéristique de l'osmium.

H^2S. — Pr. brun noir de sulfure dans les sol. acides de chloroosmites ou chloroosmiates, insol. dans Am^2S.

KOH, NaOH, Amm. — Pr. rouge brun de sesquioxyde dans les chloroosmites, brun noir de bioxyde dans les chloroosmiates ; le bioxyde est entièrement sol. dans un excès de R. à l'ébullition, le sesquioxyde n'est complètement sol. que dans l'amm.

KI. — Coloration rouge pourpre foncé dans les chloroosmiates.

AmCl. — Rien.

Zn. — Dépôt noir métallique.

Les composés d'osmium approchés d'un bec Bunsen donnent un vif éclat très fugitif à la flamme.

332. Dosage et séparations de l'osmium.

On le transforme en peroxyde volatil soit par le grillage dans un courant d'oxygène, soit par ébullition prolongée avec l'E. R. : l'osmium est ainsi séparé en même temps des corps avec lesquels il est associé.

On reçoit les vapeurs d'OsO^4 dans une fiole refroidie, on traite ensuite par une sol. de potasse et on précipite l'osmium par un courant d'H^2S. Le sulfure desséché à l'air libre à la temp. ordinaire est ensuite décomposé par la chaleur, poussée progressivement jusqu'au rouge blanc, dans un petit creuset en charbon de cornue protégé par un creuset de terre avec sable intercalé, et l'on obtient un résidu compact d'osmium métallique non fondu.

PALLADIUM

Pd = 106,7.

333. Caractères analytiques des composés du palladium.

Le palladium forme deux chlorures $PdCl^2$ et $PdCl^4$ et des oxydes correspondants.

Les oxydes, noirs, se décomposent à une temp. élevée. Le chlorure $PdCl^2$ et les sels de protoxyde correspondants sont en général sol. dans l'eau en brun : le chlorure est déliquescent, l'iodure au contraire est insol. dans l'eau. Le bichlorure $PdCl^4$ formé par action de l'E. R. est sol. en brun rouge foncé ; sa sol. chauffée dégage du chlore et se transforme en chlorure palladeux. Il n'existe pas de sels oxygénés correspondant au bioxyde PdO^2.

Les sels palladeux, qui sont les seuls stables, donnent les réactions suivantes :

H^2S et Am^2S. — Pr. noir de PdS, insol. dans Am^2S, sol. dans HCl bouillant et dans l'E. R.

KOH. — Pr. brun, sol. dans un excès de R.

Amm. — Dans les sol. HCl, pr. rose cristallin de chlorure ammonié $N^2(H^6Pd)Cl^2$ sol. dans un excès d'amm. en un liq. incolore d'où HCl reprécipite ce même chlorure en jaune. Dans les sol. azotiques on a une décoloration sans précipité.

KI. — Pr. noir sol. en brun foncé dans un grand excès de R.

$HgCy^2$. — Pr. blanc jaunâtre gélatineux un peu sol. dans HCl, très sol. dans l'amm.

Zn, SO^4Fe. — Dépôt noir de palladium métallique.

Formiate de soude. — Pr. de palladium en lamelles brillantes à l'ébullition.

334. Dosage et séparations du palladium.

Le palladium se pèse généralement sous forme de métal obtenu soit par réduction au moyen d'un formiate alcalin, soit par calcination du cyanure $PdCy^2$ obtenu par une sol. de $HgCy^2$ versée dans la sol. HCl de palladium (chlorure palladeux) presque complètement neutralisée par CO^3Na^2, puis légèrement chauffée.

On le sépare facilement de l'argent par l'E. R. qui dissout le palladium seul, et de l'or par l'a. azotique qui ne dissout que le palladium; il faut, dans ce dernier cas, coupeller l'alliage Pd-Au avec 4 p. d'argent et 5 p. de plomb, laminer le bouton et l'attaquer par NO^3H qui dissout le palladium et l'argent; on précipite ensuite l'argent par HCl, expulse dans le filtrat l'a. azotique par concentration avec HCl, puis sature par CO^3Na^2 et précipite le palladium par $HgCy^2$.

RHODIUM

Rh = 102,9.

335. Caractères analytiques des composés du rhodium.

Le rhodium donne des composés correspondant à ceux de l'iridium, mais les sels les plus stables sont du type Rh^2Cl^6.

Leurs solutions sont en général roses, et après ébullition avec HCl, elles donnent les mêmes réactions que le sesquichlorure, savoir :

H^2S. — Pr. brun de sulfhydrate de sulfure, se formant lentement à froid, plus rapidement à l'ébullition, insol. dans K^2S et dans HCl, sol. dans l'E. R.

Am^2S. — Pr. brun, insol. dans un excès de R.

KOH. — Pr. jaune, sol. dans un grand excès de R. en une liq. jaune, d'où l'ébullition précipite un hydrate brun noir. Si l'on a une sol. de sesquichlorure, la potasse donne seulement une liq. jaune, qui précipite l'hydrate brun noir par l'alcool.

Amm. — Coloration jaune, puis pr. jaune, sol. dans HCl.

AmCl. — Rien.

KI. — Coloration brune, puis pr. d'hydrate immédiat à l'ébullition.

NO^3Ag. — Pr. rose de chlorure double dans les sol. HCl.

Azotite de potassium. — Rh^2Cl^6 chauffé avec un excès d'NO^2K donne un pr. partiel jaune d'azotite double, qui devient complet par addition d'alcool.

Zinc. — Pr. noir de rhodium métallique.

336. Dosage et séparations du rhodium.

Seront examinés à propos de l'analyse de la mine de platine.

RUTHÉNIUM

Ru = 101,7.

337. Caractères analytiques des composés du ruthénium.

Le ruthénium forme des composés correspondant à ceux de l'osmium et présente les mêmes caractères généraux. Il donne comme l'osmium un peroxyde RuO^4 très volatil.

L'oxyde RuO^3 donne des ruthénates alcalins qui se produisent fac^t par fusion des alcalis avec le ruthénium métallique en présence de l'air; ils sont sol. en jaune dans l'eau.

L'action d'HCl sur les ruthénates alcalins donne un mélange de trichlorure $RuCl^3$ et de tétrachlorure $RuCl^4$, le premier sol. en orangé, le second sol. en rouge. Le peroxyde RuO^4 est une poudre cristalline jaune, fac^t fusible, volatile à la temp. ordinaire et bouillant un peu au-dessus de 100°: chauffé avec HCl, il dégage du chlore et donne $RuCl^3$.

On n'a à considérer que les caractères analytiques du trichlorure et du tétrachlorure.

1° Le *trichlorure* donne les réactions suivantes :

H^2S. — Pr. de soufre, puis coloration bleu foncé et pr. brun de sulfure insol. dans Am^2S.

KOH, Amm. — Pr. brun noir sol. dans l'amm. en brun verdâtre, en orangé dans HCl.

KCl, AmCl. — Pr. brun cristallin en liq. concentrée.

KI. — A froid, lentement, à chaud immédiatement, pr. noir d'iodure de ruthénium.

Azotite de potassium. — Coloration jaune orangé passant au rouge cramoisi par addition d'alcali et d'un peu d'Am^2S (réaction caractéristique même en présence des autres métaux de la mine du platine).

Zinc. — Coloration bleue ($RuCl^2$), puis dépôt noir de Ru.

2° Le *tétrachlorure* donne les réactions suivantes :

H^2S. — Pr. noir se formant lentement, insol. dans Am^2S.

KOH. — Rien.

Amm. — Pr. brun (chlorure ammonié).

KI. — Coloration brune.

NO^3Ag. — Pr. rouge.

338. Dosage et séparations du ruthénium.

Seront examinés à propos de l'analyse de la mine du platine.

ANALYSE DES MINERAIS DE PLATINE

Les méthodes à employer diffèrent suivant qu'il s'agit de *minerais riches* ou de *minerais pauvres*.

339. Minerais riches de platine.

Ce sont ceux qui peuvent être directement fondus au four oxhydrique formé de deux blocs de chaux avec cavité intérieure.

a. **Essais industriels.** — Dans certains cas, on se contente, comme essai industriel, de fondre le minerai au four oxhydrique dont les parois jouent le rôle d'épurateur des métaux à oxydes très acides (osmium, ruthénium) qui sont scorifiés par la chaux, et par deux fusions successivos on obtient un platine commercial contenant de l'iridium, du rhodium et du palladium.

On obtient le platine plus pur en faisant précéder cette fusion d'une attaque par V. H. Pour cela on épuise le minerai par l'E. R. bouillante qui dissout le platine et l'iridium avec un peu de palladium et de rhodium, et laisse insol. l'osmiure d'Ir : le peu d'osmium dissous se volatilise à l'état d'OsO^4 par évaporation presque à sec. On reprend par l'eau, et traite par AmCl qui précipite Pt et Ir et laisse solubles Pd et Rh. Le pr. calciné donne de la mousse de platine, qui, fondue au four oxhydrique, donne du platine légèrement iridié, plus résistant que le platine pur aux agents chimiques, et que l'on emploie tel quel.

b. **Dosage précis du platine seul.** — Au point de vue des analyses précises, on peut se proposer soit de doser le platine seul, soit de faire l'analyse complète du minerai. Pour le dosage du platine seul, on opère comme il suit :

On épuise 1 gr. de minerai par l'E. R., dans une capsule de porcelaine chauffée au B. M. et recouverte d'un entonnoir, en renouvelant plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que le résidu ne paraisse plus s'attaquer. On étend et filtre pour séparer de la gangue (quartz, osmiure d'iridium, fer chromé, etc...), concentre le filtrat à consistance sirupeuse et l'additionne de 5 gr. d'AmCl en sol. dans l'alcool étendu de son vol. d'eau. Le pr. lavé avec de l'alcool au 1/2, est séché et calciné pour obtenir le platine métallique qui ne peut contenir que de l'iridium et du ruthénium. Si le pr. du chloroplatinate est franchement jaune, il ne contient que du platine et l'on peut considérer le résidu métallique comme tel. S'il est orangé, il contient de l'iridium; brun, il peut renfermer en outre du ruthénium.

Dans le cas où le précipité est orangé ou brun, on peut après calcination des chlorosels, séparer approximativement le platine de l'iridium et du ruthénium par l'E. R. faible (étendue de 2 à 3 vol. d'eau) qui dissout le platine et laisse insol. Ir et Ru qu'on pèse, et par différence on a le platine. On arrive à une séparation plus exacte par le procédé suivant (Deville et Debray), basé sur la propriété qu'a le platine de former un alliage homogène avec le plomb, sol. dans l'E. R. étendue, tandis que l'iridium et le ruthénium cristallisent au milieu d'un bain de plomb sans s'y dissoudre. On fond au rouge la mousse de platine contenant Ir et Ru avec 6 p. de plomb dans un creuset en charbon de cornue, reprend le culot après refroidissement d'abord par NO^3H étendu qui dissout le plomb en excès, puis par l'E. R. faible qui dissout l'alliage de platine et laisse l'iridium et le ruthénium insol. qu'on pèse, et par différence on a le platine.

c. **Analyse complète.** — Elle peut se faire par une série d'opérations étudiées pour la plupart par Deville et Debray.

Le minerai (dont on doit prendre un poids assez fort pour le dosage de l'osmiure d'iridium qui y est contenu en faible proportion) est d'abord attaqué à chaud par l'E. R. dans une cornue de verre tubulée : on recueille dans un serpentin et un ballon refroidis l'acide osmique qui se dégage avec les vapeurs condensées de l'E. R. Le liq. ainsi obtenu est saturé par l'amm. puis traité par Am^2S et évaporé à siccité; le résidu formé de sulfure d'osmium est mélangé de soufre en excès et fortement calciné dans un creuset de charbon : on obtient ainsi l'osmium qui était allié au platine dans le minerai.

Le contenu de la cornue est étendu d'eau et filtré : on a ainsi une liqueur L contenant le platine avec de l'iridium, du palladium et du ruthénium ainsi que du cuivre, du fer, de l'or, etc... et un résidu P contenant l'osmiure d'iridium avec la gangue quartzeuse (et AgCl si le minerai contient de l'argent).

La liq. L est traitée par AmCl comme en *b*) : on a ainsi un pr. de chlorures doubles de Pt, Ir et Ru et un filtrat contenant Pd, Rh, etc... Le pr. calciné fournit une mousse métallique que l'on traite par fusion plombeuse comme ci-dessus ; on a ainsi Ir et Ru comme résidu, qu'on pèse, et le platine par différence (on peut d'ailleurs dans la sol. HCl contenant Pb et Pt, précipiter exactement Pb par SO^4H^2, puis Pt par AmCl et retirer ainsi le Pt du chlorure double). Quant au mélange d'Ir et de Ru, on le fond en capsule d'argent avec 2 p. d'un mélange de KOH + NO^3K, coule la masse fondue dans une autre capsule d'argent dont le fond baigne dans l'eau froide, ce qui permet de détacher fac[t] la matière qui est ensuité traitée par l'eau de chlore : l'iridium reste comme résidu et le ruthénate de potasse se dissout en rouge. La liq. de ruthénate est additionnée de 1/10 d'alcool et chauffée à l'ébullition : on a ainsi un pr. d'oxyde qu'on réduit ensuite dans un courant d'H au R. S. On obtient donc le poids du ruthénium directement et celui d'iridium par différence.

Le filtrat contenant palladium, rhodium, or, fer, cuivre, etc..., est évaporé avec un grand excès d'a. azotique, pour détruire NH^4Cl, puis introduit dans un petit creuset taré, et évaporé à sec. On ajoute un peu de soufre et d'Am^2S au résidu sec détaché de ce creuset, et l'on chauffe dans un creuset de charbon placé lui-même dans un creuset de terre. Les sulfures d'or, palladium et rhodium sont réduits à l'état métallique, tandis que le fer et le cuivre restent à l'état de sulfures. On fait digérer le résidu avec NO^3H concentré en chauffant vers 70° ; le palladium se dissout avec le fer et le cuivre des sulfures, et le rhodium reste insol. avec l'or. Les nitrates sont décomposés par la chaleur en palladium métallique, Fe^2O^3 et CuO ; on reprend par HCl qui laisse le palladium seul insol. et dans la liq. on dose Fe et Cu par les méthodes ordinaires. Quant au rhodium aurifère, on le redissout dans l'E. R. après l'avoir pesé, précipite l'or par l'a. oxalique et obtient le rhodium par différence (s'il n'avait pas contenu d'or, le rhodium serait resté insol. dans l'E. R.).

Le résidu P contenant l'osmiure d'iridium et la gangue est traité comme il suit. Comme il peut contenir AgCl si le minerai est argentifère, on le traite d'abord par l'amm. qui dissout AgCl seul, et l'argent est recherché et dosé dans cette liq. Si l'on veut savoir seulement la proportion d'osmiure contenue dans le résidu P, on fond celui-ci avec 5 gr. d'argent pur, exactement pesés, et 10 gr. de borax dans un creuset de porcelaine : toutes les gangues silicatées sont scorifiées et l'osmiure d'iridium passe entièrement dans le culot d'argent dont le poids, déduction faite des 5 gr. d'argent, donne celui de l'osmiure, et l'on obtient la gangue par différence. Le culot d'argent martelé et traité par l'a. azotique redonne l'osmiure d'iridium.

L'attaque de celui-ci exige qu'il soit désagrégé complètement au préalable : on y arrive en le fondant au rouge en creuset de charbon avec 8 p. de zinc qu'on expulse ensuite par chauffage prolongé. On obtient ainsi une matière pulvérulente noire qu'on chauffe au rouge pendant 2 h. dans un creuset d'argent fermé avec 3 p. de bioxyde de baryum et 1 p. de nitrate de baryte exactement pesées et intimement mélangées à l'osmiure. La masse, non fondue, est retirée du creuset et placée dans une capsule de porcelaine, arrosée d'eau, puis additionnée d'HCl ; on fait passer dans une cornue tubulée, ajoute NO^3H et distille l'osmium qu'on recueille à l'état d'OsO^4 et dose comme ci-dessus. Le liq. restant dans la cornue contient Ir, Rh, Ru avec des paillettes d'osmiure non décomposé. On l'évapore à sec au B. M. en capsule de porcelaine, reprend par l'eau chaude et lave par décantation l'osmiure inattaqué qu'on pèse pour en tenir compte dans l'analyse. La liq.

est additionnée d'une qté d'SO^4H^2 correspondant exactement au baryum employé dans l'attaque de l'osmiure ; on filtre pour séparer SO^4Ba, additionne le filtrat de 4 p. d'AmCl, évapore presque à sec et ajoute un excès de sol. alcoolique d'AmCl. On a ainsi l'Ir et le Ru précipités à l'état de chlorures doubles et le rhodium reste dans la liq. avec les impuretés de l'osmiure (fer, cuivre, etc...) La séparation et le dosage des éléments contenus dans le pr. et la liq. s'achèvent comme dans le traitement de la liqueur L.

340. Minerais pauvres de platine.

On opère tout d'abord comme pour un essai d'or par V. S. (325 *a*). On fond sous une couverture de sel marin, en creuset de terre, le mélange suivant :

Minerai	50	grammes.
Litharge	50	—
Carbonate de soude	50	—
Borax.	25	—
Tartre.	5	—

Le culot de plomb ainsi obtenu est martelé puis scorifié pour réduire son poids, et traité par NO^3H dilué au 1/5 (d = 1,08) qui dissout le plomb, l'argent, le palladium, le cuivre, le fer, etc .., et laisse inattaqués l'or, le platine, l'iridium et les osmiures : ce résidu est traité ensuite comme ci-dessus dans l'analyse des minerais de platine riches.

Si le minerai est très pauvre, on coupelle le culot de plomb de façon à obtenir un bouton d'argent platinifère que l'on traite comme ci-après (alliages Pt-Ag).

341. Alliages du platine et des métaux connexes.

Pour les alliages des métaux de la mine du platine, on opère comme pour l'analyse des minerais riches de platine ; pour les résidus de préparations de platine où se sont concentrés les métaux les plus rares, nous renvoyons à la méthode spéciale de E. Leidié (*Bull. Soc. Chim.*, **25**, 9 ; 1901). Comme alliages du platine avec les métaux précieux précédents, nous considérerons seulement les deux cas : Pt-Ag, et Pt-Au-Ag-Cu, qui sont les plus fréquents en pratique.

a. **Platine, argent.** — L'analyse se fait en alliant au besoin avec une qté d'argent telle que l'on ait au moins 2 p. d'argent pour 1 p. de platine, et en traitant l'alliage par SO^4H^2 bouillant en capsule de platine : l'argent seul se dissout et le platine reste comme résidu. On ne peut pas employer NO^3H qui dissout le platine lorsqu'il est allié à l'argent ; on opère comme il suit :

On fait un essai préliminaire en coupellant 0gr,1 de l'alliage avec 1gr. de plomb (passer chaud). Si le bouton est rond, il y a moins de 20 p. 100 de platine, s'il est plat, il y en a plus : on le repasse alors à la coupelle avec un excès d'argent

pour pouvoir l'attaquer à l'a. sulfurique et déterminer approximativement la teneur de platine.

On fait alors l'essai définitif sur $0^{gr},5$ d'alliage qu'on coupelle avec une qté de plomb double de celle qu'exigerait l'essai d'or et ajoutant au besoin l'excès d'argent nécessaire. On traite par SO^4H^2 bouillant à deux reprises, pendant 10 min. chaque fois, le bouton laminé ; le platine est recueilli et pesé et l'on a l'argent par différence. Si le poids de Pt est insignifiant, on peut reconnaître qualitativement sa présence en dissolvant le résidu par une goutte d'E. R. sur un verre de montre, on évapore à sec à 100°, et reprend par une goutte de KI qui donne avec Pt, Ir, etc., une coloration rouge brun intense.

b. **Platine, or, argent, cuivre.** — On peut opérer par V. S. ou par V. H.

1° Analyse par voie sèche. — On coupelle $0^{gr},5$ avec 2 fois plus de plomb que pour un alliage d'or-cuivre (323 *b* 3°) : Cu est éliminé et l'on pèse le bouton contenant Au-Ag-Pt. Le bouton, inquarté s'il ne contient pas 3 fois plus d'argent que d'Au-Pt, est traité par SO^4H^2 qui dissout Ag seulement : on a ainsi directement le poids d'Au-Pt, et celui d'Ag par différence.

Pour séparer l'or du platine, on se base sur la solubilité complète du platine dans NO^3H quand il y a dans l'alliage de l'argent en qté suffisante (3 à 4 p. d'Ag pour 1 p. de Pt) et qu'il y a 10 fois plus d'or que de platine (Vauquelin). On repasse donc à la coupellation, avec une qté de plomb suffisante, le résidu Au-Pt de l'opération précédente avec addition d'or en proportion voulue, et d'argent en qté triple du poids de Pt-Au total. Le bouton obtenu est laminé et traité par NO^3H qui laisse l'or seul comme résidu ; on a le platine par différence.

2° Analyse par voie humide. — On attaque l'alliage par l'E. R. Si l'alliage ne s'attaque pas, on le refond avec 5 p. de plomb et l'on obtient ainsi un nouvel alliage fact attaquable. On évapore à sec au B. M., reprend par l'alcool qui dissout les chlorures de Pt, Au et Cu et laisse insol. ceux d'Ag et Pb : sur les deux parties on fait les séparations par les méthodes connues (Pt précipité dans la sol. alcoolique par KCl, etc.).

APPENDICE

REPRÉSENTATION DES RÉSULTATS D'ANALYSE

342. — Les éléments contenus dans un minerai ayant été dosés avec toute l'exactitude possible, il faut représenter les résultats de l'analyse par une liste des dosages effectués permettant d'en utiliser facilement les données numériques. Nous laisserons de côté les modes de représentation ayant un caractère purement scientifique, et qui dépendent essentiellement du but que se propose le savant (chimiste, minéralogiste, etc.) dans l'interprétation des résultats de l'analyse ; nous nous occuperons surtout ici de la rédaction des *bulletins d'analyse* dans les laboratoires analysant des produits minéraux naturels ou artificiels destinés à des applications industrielles.

En se plaçant à ce point de vue, il faut représenter les résultats d'analyse de façon à satisfaire aux trois conditions suivantes :

1° S'il s'agit d'une analyse complète, être sûr que tous les éléments du minerai ont été dosés ;

2° Pouvoir reconnaître immédiatement, et sans calcul compliqué, la teneur du minerai en produits utilisables ou nuisibles ;

3° Permettre au métallurgiste qui aura à élaborer le minerai, de calculer sans difficulté, d'après le bulletin d'analyse, les quantités de matière (coke, castine, etc.) à ajouter pour composer les lits de fusion.

Les exemples d'analyse cités au cours de cet ouvrage ont déjà donné la plupart des indications nécessaires pour rédiger les bulletins dans cet ordre d'idées ; nous n'avons plus qu'à les compléter par des notions générales s'appliquant à chacun des cas principaux pouvant se présenter dans la pratique courante des analyses minérales, savoir : les alliages, les minéraux sulfurés, arséniés, etc., sans oxygène, les composés mixtes, et enfin les solutions salines (eaux minérales).

Comme observation générale, nous conseillons aux chimistes de faire toujours suivre le nom du corps dosé de la formule du composé

dont le poids est placé en regard, de manière à éviter toute ambiguïté sur la nature de ce composé : ainsi, on fera suivre les mots *oxyde de fer* de la formule FeO ou Fe^2O^3, suivant que le poids donné s'applique à l'un ou l'autre de ces oxydes, les mots *acide sulfurique* de la formule SO^3 ou SO^4H^2, suivant que le poids transcrit concerne l'anhydride sulfurique ou l'acide ordinaire.

Enfin sauf le cas des solutions salines, on doit toujours rapporter les résultats de l'analyse à 100 parties de l'échantillon analysé, et ne jamais inscrire plus de décimales que n'en comporte l'exactitude de chaque dosage : par suite, hormis le cas d'éléments contenus en petite qté dans l'échantillon et dosés sur de forts poids, on devra se contenter en général de la première décimale, l'approximation des méthodes d'analyse et des pesées ne dépassant que rarement le millième du poids d'échantillon mis en œuvre.

a. Alliages. — Ce cas très simple ne présente aucune difficulté spéciale. On sait que tous les éléments se trouvent dans l'alliage à l'état « métallique », non combinés à l'oxygène ; il suffit donc, quel que soit l'état sous lequel a été dosé chaque élément, de le faire figurer dans le tableau de l'analyse à l'état de corps simple dont la proportion a été déduite du poids des composés définis (oxydes, sulfures, etc.) utilisés pour son dosage.

b. Minéraux sulfurés, arséniés, etc., sans oxygène. — On se guide sur l'examen minéralogique de l'échantillon pour apprécier si le minerai est oxydé ou non. S'il n'est pas oxydé, on portera sur le bulletin les élements dosés exprimés tous à l'état d'éléments simples, et le total doit faire 100, ou n'en différer que de quelques millièmes en plus ou en moins, l'écart par rapport à 100 tenant aux imperfections inévitables des méthodes (précipités non rigoureusement insolubles, impuretés incomplètement éliminées, etc.). Si l'on considère p. e. une chalcopyrite pure $CuFeS^2$, on exprimera ainsi son analyse :

Cuivre (Cu)	34,6
Fer (Fe).	30,5
Soufre (S)	34,9
Total . . .	100.0

c. Composés oxygénés. — Là se présente une difficulté spéciale : l'oxygène ne pouvant se doser directement, le total des éléments estimés à l'état métallique ne représente qu'une fraction du total, et le complément à 100 représente l'oxygène, à condition bien entendu que le dosage des éléments autres que l'oxygène ait été effectué avec une grande rigueur et qu'on n'en ait omis aucun, ce qui présente toujours quelque incertitude. D'autre part, on peut se demander s'il y a intérêt à donner les résultats sous la forme *unitaire* (SO^4Ba p. e. divisé en anion SO^4 et cathion Ba) ou sous la forme *dualistique* (SO^4Ba divisé en anhydride sulfurique SO^3 et oxyde BaO). Quelles que soient les idées théoriques qu'on se fasse sur la constitution des sels, il est certainement préférable à notre avis, au point de vue pratique de l'art des mines et de la métallurgie, de présenter les résultats sous la forme dualistique, en anhydrides et oxydes, ce mode de représentation permettant mieux d'utiliser les résultats d'analyse pour le calcul des lits de fusion : ce sont en effet les qtés de SiO^2, de CaO, de Fe^2O^3, etc., qui interviennent dans ces calculs, et non les anions ou cathions des sels oxygénés ; c'est l'anhydride P^2O^5 dont le taux sert à évaluer le prix des phosphates de chaux et non l'anion PO^4 de l'acide phosphorique PO^4H^3, etc. Voici deux exemples d'analyse, présentés suivant le

mode qui nous semble préférable, pour le feldspath orthose 6 SiO^2, Al^2O^3, K^2O et la dolomie $CO^3(Ca, Mg)$:

Orthose.		*Dolomie.*	
Silice (SiO^2)	64,8	Acide carbonique (CO^2) . .	47,7
Alumine (Al^2O^3)	18,3	Chaux (CaO)	30,4
Potasse (K^2O)	16,9	Magnésie (MgO)	21,9
Total	100,0	Total . . .	100,0

Il va de soi que le total des corps ainsi estimés à l'état d'anhydrides d'une part. et d'oxydes métalliques, de l'autre, doit faire 100 : si, l'analyse terminée, le total s'écarte d'une façon inadmissible de 100, c'est que des éléments ont été omis et l'on doit reprendre l'analyse en conséquence.

d. ***Composès mixtes***. — C'est le cas des chloroborates, chlorophosphates, etc., et de nombreux sels doubles dont l'un est halogéné, et l'autre oxygéné. Dans ce cas, si l'on évalue les métaux en oxydes et les métalloïdes en anhydrides, on obtiendra forcément un total supérieur à 100. On est alors obligé de faire intervenir la constitution attribuée au minéral ou au sel : comme les halogènes p. e. entrent dans ceux-ci sous forme de chlorures, bromures, etc., métalliques, ils doivent figurer dans le tableau de l'analyse sous forme d'éléments simples, et il faut également y introduire sous forme de métal la fraction des métaux qui leur est combinée, le surplus étant calculé à l'état d'oxydes. Prenons p. e. la pyromorphite $3[(PO^4)^2Pb^3] + PbCl^2$: l'analyse a donné pour 100 p. de minerai pur : chlore (Cl), 2,7 ; a. phosphorique (P^2O^5), 15,7 ; oxyde de plomb (PbO), 82,2 : le total est un peu supérieur à 100 parce qu'une fraction du plomb est à l'état de $PbCl^2$ et doit, par suite, être comptée comme plomb métal. Il faut donc commencer par calculer le poids de plomb correspondant au chlore trouvé pour 100 p. de minerai, et inscrire ce poids à l'état de métal dans le tableau de l'analyse ; le surplus du plomb y est introduit à l'état d'oxyde PbO, et l'on aura finalement pour la représentation des résultats d'analyse les chiffres suivants :

A. phosphorique (P^2O^5)	15,7
Chlore (Cl)	2,7
Plomb (Pb)	7,6
Oxyde de plomb (PbO)	74,0
Total . . .	100,0

Le total des éléments ainsi calculés représente bien le poids du minerai analysé.

Un cas particulier très fréquent des composés mixtes est celui des minerais sulfurés à gangue de quartz, de sulfate de baryte, de silicates divers ou de calcaire. Si la gangue est insol. dans les acides, il n'y a qu'à la porter, avec son poids trouvé, dans le tableau de l'analyse ; si au contraire elle est soluble (CO^3Ca p. e.), il faudra la représenter comme les minerais oxydés simples, et la nature même des bases qu'elle contient (Al^2O^3, CaO) indiquera suffisamment comment on doit les faire figurer sur le bulletin, ainsi que les acides correspondants.

e. ***Solutions salines (eaux minérales)***. — Pour les solutions artificielles de sels, il n'y a pas de difficultés spéciales, mais pour les eaux minérales naturelles, ou les eaux-mères de salines p. e., la représentation des résultats de l'analyse est délicate, et les vues divergent à cet égard suivant les chimistes et les pays (voir à ce sujet le *Compte rendu*, et le supplément au compte rendu, de la *Commission internationale des Analyses* au 7e Congrès de Chimie appliquée tenu en 1909 à Londres ; Paris, imprimerie Belin). En Allemagne, l'analyse de toute eau minérale doit comprendre (*Deutsche Bäderbuch* ; J. J. Weber, éd., Leipzig, 1907) :

1° Les qtés d'anions et de cathions contenues dans 1 kil. d'eau minérale en grammes, en ions-milligrammes et en équivalents-milligrammes ;

2° Une table des sels susceptibles de fournir une solution représentant aussi exactement que possible, par kil. de sol., l'eau minérale considérée ;

3° Un graphique représentatif des anions et des cathions.

En France, depuis les travaux de A. Carnot sur l'analyse des eaux minérales (*Ann. Min.*, (8), **7**, 79; 1885 — et (9) **6**, 355; 1894) il est d'usage de présenter les résultats d'analyse par rapport à 1 litre, en portant sur le tableau les acides non oxygénés avec leur hydrogène, les acides oxygénés à l'état d'anhydrides et les métaux à l'état d'oxydes anhydres, enfin l'extrait sec à 180°; de plus on donne d'habitude la composition hypothétique du mélange de sels anhydres correspondant aux résultats d'analyse obtenus, en admettant, d'après les principes de la thermochimie, que les bases les plus fortes sont unies aux acides les plus énergiques : en conséquence, l'a. sulfurique et HCl, et, le cas échéant, les a. phosphorique, arsénique, iodhydrique trouvés dans les dosages, doivent être saturés d'abord par les alcalis, la potasse, la soude, la lithine, puis par la magnésie, par la chaux, enfin par les protoxydes de Mn et de fer, par Al^2O^3 et Fe^2O^3. Lorsque les acides forts sont en qté insuffisante pour saturer les bases fortes, le surplus de celles-ci doit être considéré comme uni aux acides plus faibles (CO^2,H^2S, SiO^2); on est d'ailleurs souvent obligé d'admettre qu'une partie de ces acides faibles reste libre dans la sol. saline (A. Carnot, *loc. cit.* et Traité, t. III, p. 476).

La méthode allemande nous paraît beaucoup trop compliquée pour être compréhensible par la masse du public auquel ces analyses sont destinées, et c'est plutôt dans l'ordre d'idées adopté par A. Carnot qu'il nous semble préférable de dresser ces bulletins d'analyse. Toutefois, comme l'extrait sec à 180° est le seul contrôle sérieux que l'on ait de la bonne exécution de l'analyse, il nous paraît opportun de présenter les résultats exactement comme nous venons de l'indiquer pour les composés mixtes, c'est-à-dire en inscrivant comme éléments simples les métalloïdes qui sont sûrement à l'état de composés binaires non oxygénés (chlore des chlorures, soufre des sulfures alcalins, etc.) et de faire entrer dans le tableau sous forme de métal une proportion correspondante des métaux, le reste étant porté en oxydes : en défalquant du total des corps dosés celui du CO^2 en sus des carbonates neutres, on a ainsi un chiffre qui correspond à très peu près à celui de l'extrait sec à 180°, et l'on peut alors contrôler d'un coup d'œil l'exactitude de l'analyse. Voici, dans cet ordre d'idées, comment se rédige le bulletin d'analyse (eau minérale de Saint-Nectaire-le-bas, source Dolmen, B. E. 15 fév. 1897) :

	Par litre. gr.
Acide carbonique (CO^2) en sus des carbonates neutres. . .	1,9733
— — des carbonates neutres	0,6467
Chlore (Cl) des chlorures	0,7289
Iode (I) des iodures.	traces très faibles
A. sulfurique (SO^3)	0,0453
A. arsénique (As^2O^5)	0,0005
Silice (SiO^2).	0,0905
Sodium (Na) des chlorures	0,4728
Soude (Na^2O) des carbonates.	0,5349
Potasse (K^2O).	0,1600
Lithine (Li^2O).	0,0110
Magnésie (MgO)	0,0741
Chaux (CaO)	0,1204
Protoxyde de fer (FeO)	0,0112
Matières organiques	traces
Total par litre. . . .	4,8696
Extrait sec à 180°	2,8480

Si l'on retranche du total des corps dosés 4gr,8696, celui de l'acide carbonique en sus des carbonates neutres 1gr,9733, il reste 2gr,8963 chiffre différant très peu de celui de l'extrait sec; l'écart tient à ce que dans le chauffage à 180° le carbonate de magnésie est à peu près complètement décomposé et reste à l'état de MgO. Il y aurait de même des écarts, pour une cause analogue, si l'eau contenait des proportions notables de $MgCl^2$ qui se transforme presque entièrement en MgO par évapo-

ration à sec : dans chaque cas particulier on peut prévoir l'écart probable entre le total obtenu et l'extrait sec en tenant compte de la décomposition possible des sels peu stables.

Enfin nous croyons tout à fait inutile, malgré l'habitude qui s'en est généralisée, de présenter sous forme de tableau la composition hypothétique d'une solution de sels correspondant à l'eau minérale envisagée ; l'association des bases et des acides dans une sol. saline dépend en effet de trop nombreux facteurs (9 *a*, *b*, *c*) pour qu'on puisse la représenter d'une façon invariable : c'est ainsi que le système sulfate et chlorure de Na et Mg peut aussi bien être représenté par $SO^4Na^2 + MgCl^2$ que par $2\,NaCl + SO^4Mg$, car suivant la temp. il se dépose de la sol. saturée soit NaCl, soit SO^4Na^2. Autant vaut donc renoncer à ce mode de représentation arbitraire et se contenter de l'*analyse élémentaire* représentée d'après les principes que nous avons exposés ci-dessus.